Prof. Dr. BĂBEANU ILEANA CRISTINA

BIOCHIMIE

Manual universitar pentru învățământul la distanță.

CRAIOVA, 2010

CUPRINS

Tema nr. 1 GLUCIDE..... 5
1.1 Monoglucide: structură, proprietăți, rol metabolic. 5
1. 2. Oligoglucide naturale..... 10
1.3 Poliglucide: clasificare, structură, rol biochimic..... 11
Rezumatul temei..... 14
Tema nr. 2 LIPIDE 15
2.1 Acizi grasi..... 15
2.2 Lipide simple: clasificare, structură, rol biochimic..... 17
2.3 Lipide complexe..... 21
Rezumatul temei..... 25
Tema nr. 3 PROTIDE..... 26
3.1. Aminoacizi; Structură generală, clasificare, proprietăți chimice.. 26
3.2 Proteine; structură şi proprietăți..... 31
3.3 Holoproteine şi heteroproteine..... 35
Rezumatul temei..... 38
Tema nr. 4 ACIZI NUCLEICI..... 39
4.1 Structura bazelor azotate. Structura nucleozidelor si nucleotidelor 39
4.2 Tipuri de acizi nucleici 44
Rezumatul temei..... 47
Tema nr. 5 VITAMINE 48
5. 1 Vitamine liposolubile 49
5.2 Vitamine hidrosolubile..... 52
Rezumatul temei..... 56
Tema nr. 6 ENZIME..... 57
6.1 Generalități despre enzime, structura şi specificitatea enzimelor..... 57
6.2 Mecanisme generale de actiune şi clasificarea enzimelor..... 61
Rezumatul temei..... 63
TEST RECAPITULATIV..... 64
BIBLIOGRAFIE..... 67

Tema nr. 1
GLUCIDE

Unităţi de învăţare:

- Monoglucide: structură, proprietăţi, rol metabolic.
- Oligoglucide naturale
- Poliglucide: clasificare, structură, rol biochimic

Obiectivele temei :

- Cunoaşterea aspectelor biochimice privind structura, izomeria, proprietăţile si rolul metabolic al glucidelor
- Studiul principalelor oligoglucide naturale, structura si rolul lor biochimic
- Studiul structurii si al proprietăţilor fizico-chimice ale poliglucidelor.
- Utilizarea de metode, tehnici şi procedee specifice laboratorului de biochimie pentru determinarea cantitativa si calitativa a glucidelor

Timpul alocat temei : 6 ore

Bibliografie recomandată :

1. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
2. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învăţământul la distanţă. Editura Universitaria, Craiova
3. Glodeanu E., 1997 - Biochimie Metabolica, Ed Gorjeanul
4. Marinescu G., Glodeanu E., 1995- Biochimie Generală, Ed. Universitaria, Craiova
5. Neamţu G., Cimpeanu Ghe., Socaciu C., 1993- Biochimie Vegetală, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti.

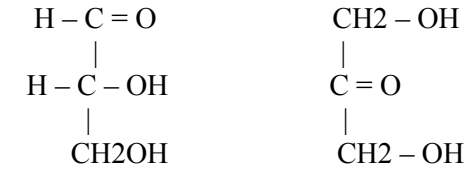
1.1. Monoglucide: structură, proprietăţi, rol metabolic.

Clasificarea glucidelor

După reacţia de hidroliză, glucidele se împart în două grupe: în oze şi ozide. Ozele se mai numesc şi monoglucide. Ozidele sunt substanţe formate din mai multe resturi de monoglucide prin eliminare de apă. După structura moleculară, ozidele se împart, de asemenea, în două grupe: în oligoglucide şi în poliglucide. După natura compuşilor care intră în constituţia lor, ozidele se clasifică în holozide şi heterozide. Holozidele sunt formate numai din resturi de monoglucide (aceleaşi sau diferite), iar heterozidele conţin în molecula lor pe lîngă resturi de monoglucide şi alte resturi de substanţe neglucidice (alcooli, fenoli, alcaloizi, pigmenţi, etc) numite agliconi.

Monoglucidele sunt compuşi cu funcţiuni mixte ce conţin în molecula lor o grupare carbonil şi grupări hidroxil alcoolice. După natura grupei carbonil se clasifică în: aldoze şi cetoze. După numărul atomilor de carbon din moleculă se clasifică în: trioze, tetroze, pentoze, hexoze, etc.

Cele mai simple glucide sunt aldehida glicerică, ca reprezentant al polihidroxi-aldehidelor şi dihidroxi-acetona, ca reprezentant al polihidroxi-cetonelor.



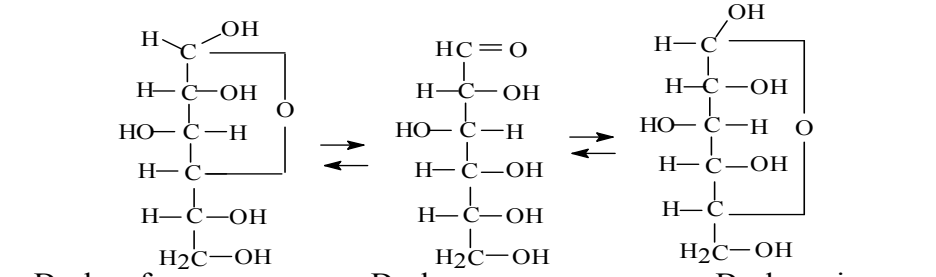
aldehida glicerică dihidroxiacetona

Retinem: monoglucidele prezintă mai multe tipuri de izomerie:

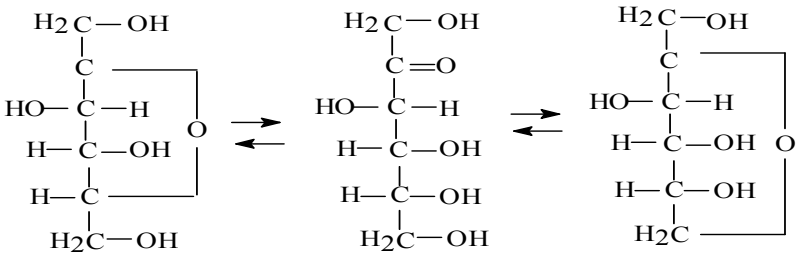
***Izomeri datorită grupării carbonilice*;** Acesti izomeri sunt determinați de natura grupării carbonilice. Se întâlnesc aldoze şi cetoze.

Izomeri datorită activității optice şi stereoizomeria D şi L ; Monoglucidele având în molecula lor atomi de carbon asimetrici prezintă izomerie optică. Ele pot roti planul luminii polarizate spre dreapta (dextrogire) se notează cu (+) sau pot roti planul luminii polarizate spre stânga, sunt levogire şi se notează cu (-). Din motive de sistematizare, glucidele s-au împărțit în două serii D şi L după configurația lor înrudită cu D–gliceraldehida sau L–gliceraldehida. Se consideră că ozele care au configurația atomului asimetric cel mai îndepărtat de gruparea carbonil, identică cu cea a carbonului asimetric din D–gliceraldehida aparțin seriei D, iar cele având configurația ultimului atom de carbon asimetric cel mai îndepărtat de gruparea carbonil din molecula identică cu cea a atomului de carbon asimetric din L–gliceraldehidă, aparțin seriei L. Izomerii optic activi au aceleaşi proprietăți cu excepția sensului de rotire a luminii polarizate. Amesctecul în părți egale, din enentiomerul dextrogir şi cel levogir al aceleiaşi substanțe se numeşte amestec racemic şi este optic inactiv prin compensație

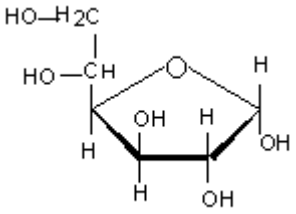
Izomeri datorită structurii moleculare. Monoglucidele prezintă două structuri: aciclică şi ciclică. Forma ciclică ia naştere printr-o reacție de semiacetalizare (adiție de alcool la gruparea carbonil) intra-moleculară. Semiacetalizarea are loc între grupa carbonil şi hidroxilul alcoolic din molecula respectivă, care conduce la formarea unui ciclu fără tensiune. Astfel iau naştere formele semiacetilice, heterociclice, cu ciclu de 6 atomi ce derivă de la heterociclul piran, numite forme piranozice şi formele cu ciclul de 5 atomi ce derivă de la heterociclul furan, numite forme furanozice.



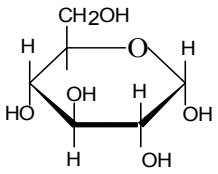
α-D-glucofuranoza D-glucoza α-D-glucopiranoza



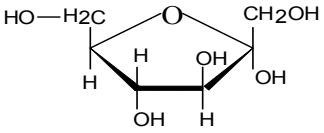
D-fructofuranoza D-fructoza D-fructopiranoza



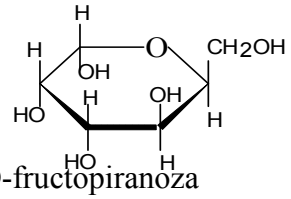
D-glucofuranoza



D-glucopiranoza

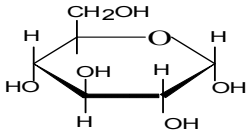


D-fructofuranoza

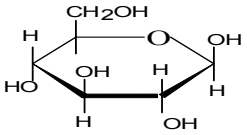


D-fructopiranoza

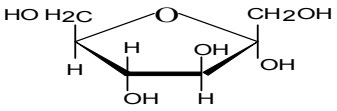
Izomeri datorită hidroxilului semiacetalic. După poziția hidroxilului semiacetalic din molecula monoglucidelor ciclice, se cunosc doi stereoizomeri. Când hidroxilul semiacetalic se găseşte în partea dreaptă a catenei de carbon (in partea de jos la formulele perspectivice) se obține izomerul α, iar când hidroxilul semiacetalic se găseşte în partea stângă (în partea de sus la formulele perspectivice) se obține izomerul β. Trecerea izomerilor α în izomeri β se face prin intermediul formei carbonilice. Aceşti izomeri α şi β se numesc anomeri.



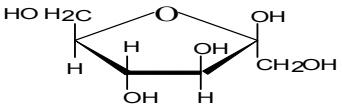
α-D-glucopiranoza



β-D-glucopiranoza



α-D-fructofuranoza

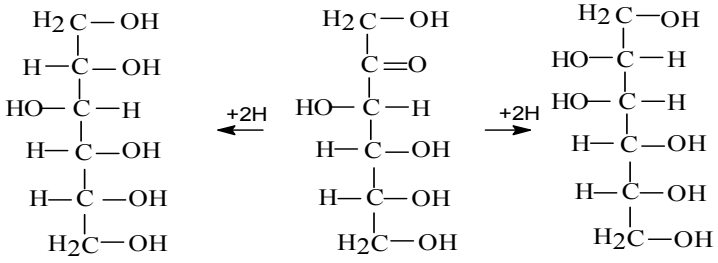


β-D- fructofuranoza

Epimeria Epimeria constă în modificarea configurației la un atom de carbon asimetric. Se menționează ca structuri epimere: D-riboza şi D-arabinoza; D-glucoza, D-galactoza, D-manoza.

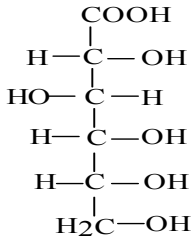
Observatie Monoglucidele prezintă proprietățile chimice caracteristice grupării funcționale carbonil si hidroxil.

Reacția de hidrogenare Aldozele şi cetozele prin hidrogenare formează polialcooli. Prin reducerea fructozei se obține un amestec de doi polioli diastereoizomeri: D-sorbitol şi D-manitol.

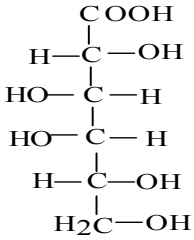


D-sorbitol D-fructoză D-manitol

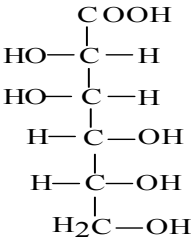
Reacţia de oxidare. Produşii de oxidare ai monoglucidelor depind de natura oxidantului. Folosind oxidanţi slabi, energici sau prin oxidare protejtă rezultă: acizi aldonici, acizi zaharici şi acizi uronici.
Oxidare blândă Oxidanţii slabi în mediu alcalin oxidează gruparea carbonil obţinându-se acizi aldonici sau "onici". Cetozele sunt stabile la oxidare.



acidul D-gluconic

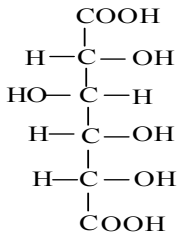


acidul D-galactonic

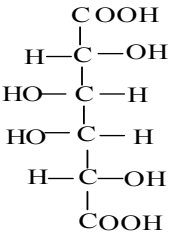


acidul D-manonic

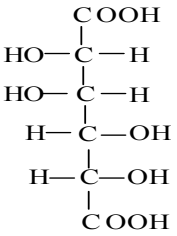
*Oxidare energică***;** Oxidanţii energici formează acizi zaharici.



Acid D-glucozaharic

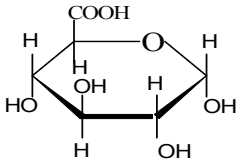


Acid galactozaharic

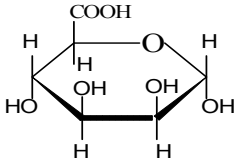


Acid manozaharic

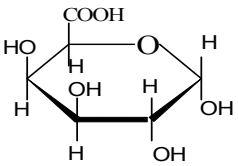
Oxidarea protejată. Dacă funcţia aldehidică este blocată (prin reacţii de esterificare sau condensare a hidroxilului semiacetalic), oxidarea are loc la funcţia alcool primar rezultând acizi uronici.



Acidul glucuronic



Acidul galacturonic



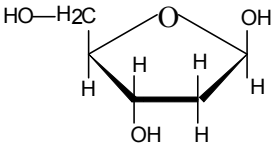
Acidul manuronic

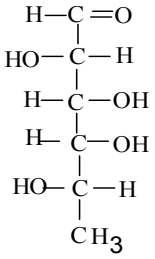
*Reacţii ale grupărilor hidroxil***;** In molecula monoglucidelor ciclice se pot afla o grupare OH glicozidică şi mai multe grupări OH alcoolice, fiecare dintre aceste grupări avînd proprietăţi caracteristice.
*Derivaţi ai monoglucidelor***;** Între derivaţii glucidelor se menţionează dezoxiglucidele, metilglucidele, tioglucidele şi aminoglucidele. Se pot considera derivaţi ai glucidelor şi acizii uronici, produşii de eterificare.

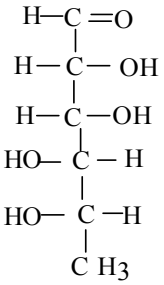
Dezoxiglucide

Sunt derivaţi ai monozaharidelor care au o grupă –OH înlocuită cu un atom de hidrogen. Dintre acestea mai importante pentru organismele vii sunt: 2-Dezoxi-β-riboza, 6-Dezoxi-Galactoza şi 6-Dezoxi-L-Manoza.

Dezoxiriboza intră în structura ADN.







2-dezoxiriboza 6-dezoxi-L-galactoza 6-dezoxi-L-manoza

TEST DE EVALUARE

Ce compuşi rezultă la oxidarea glucidelor ?
Răspuns:

Glucidele formează la oxidare blândă acizi aldonici, la oxidare protejată acizi uronici si la oxidare energică acizi zaharici.

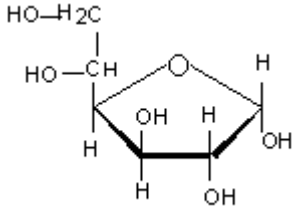
Ce tipuri de izomerie prezintă glucidele ?
Răspuns

Exerciții.
Exemplu rezolvat:

1. **Prin reducerea fructozei se obține:**
   a) D- glucoză
   b) Acid aldonic
   c) D-sorbitol şi D-manitol
   d) D- glucoză si D galactoză
   e) α-D-glucopiranoza

Rezolvare : c

De rezolvat:
2. Ce reprezintă următoarea formulă?
a) α-D-fructofuranoza
b) β-D- fructofuranoza
c) α-D-glucopiranoza
d) α-D- glucofuranoza
e) acid glucuronic



Rezolvare:

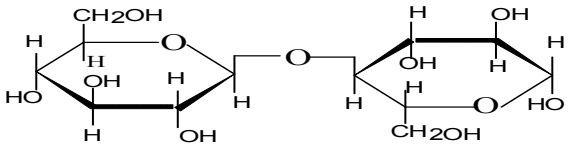
1.2. Oligoglucide naturale

Oligozidele sunt produşi de condensare a 2 până la 8 molecule de oze. Între resturile de monozaharide este o legătură eterică numită legătura glicozidică. **Reţinem:** În funcţie de felul grupei OH glicozidic care participă la reacţie se pot forma legături α şi β-glicozidice. Oligozidele se clasifică după numărul resturilor de oze din moleculă: dioligozide (dizaharide), trioligozide, etc. După caracterul chimic se împart în oligozide reducătoare şi nereducătoare, iar după felul ozelor constituente în oligozaharide omogene şi heterogene.

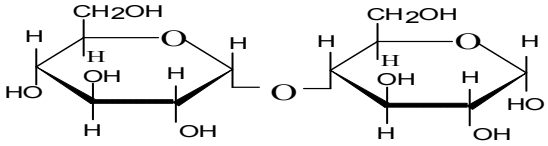
Diglucide Diglucidele sunt alcătuite din două resturi de monoglucide identice sau diferite, unite prin legături de tipul α-α; β-β; α-β şi β-α glicozidice. .

Diglucide reducătoare

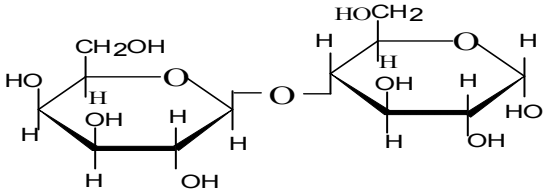
Celobioza; 4-[β-D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza este un diglucid format din două resturi de β-glucopiranoză, legate 1-4 glicozidic. Frecvent se întâlneşte sub formă policondensată (celuloză).



Maltoza 4-[α-D-glucopiranozil]-D-glucopiranoza, este formată din două molecule de α D-glucoză unite prin legătura 1–4 glicozidică. Se găseşte în semințele germinale ale cerealelor, ca produşi de hidroliză a amidonului.

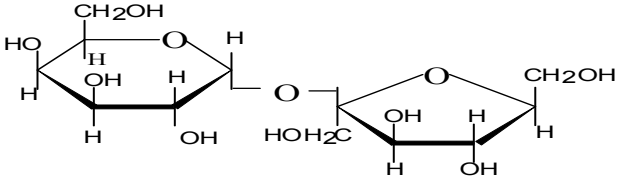


Lactoza; 4-[β-D-galactopiranozil]-D-glucopiranoza (zahărul din lapte) este formată din resturi de β-D-galactopiranoză şi de α-D-glucopiranoză, legate 1-4 glicozidic. Se găseşte în laptele mamiferelor



Diglucide nereducătoare

Zaharoza Zaharoza 2-[α-D-glucopiranozil]-β-D-fructofuranoza, este răspândită în multe organe vegetale (fructe, semințe, frunze). Este un dizaharid nereducător, constituit dintr-o moleculă de α-D-glucopiranoză şi una de β-D-fructofuranoză unite printr-o legătură α-β 1-2 dicarbonilică.



TEST DE EVALUARE

1. Ce grupare funcțională din moleculă conferă caracterul reducător sau nereducător la oligoglucide.

Răspuns:

Caracterul reducător este dat de gruparea OH glicozidică liberă. Dacă OH glicozidic este blocat in legătură eterică de tip glicozidic această proprietate nu se manifestă, molecula are caracter nereducător.

2. Ce compuşi rezultă la hidroliza zaharozei?

Răspuns:

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care dintre următoarele oligoglucide au caracter reducător ?

a) maltoza si lactoza,
b) maltoza si celobioza
c) zaharoza si celobioza
d) maltoză şi zaharoză
e) lactoză şi celobioză

Rezolvare : a, b, e

De rezolvat:

2. Ce substanțe se formează la hidroliza maltozei ?

a) 2 molecule de α glucoză
b) 2 molecule de β glucoză
c) o molecula de α glucoză si o moleculă de β glucoză
d) 2 molecule de α fructoză
e) o molecula de α glucoză si o o moleculă de β fructoză

Rezolvare:

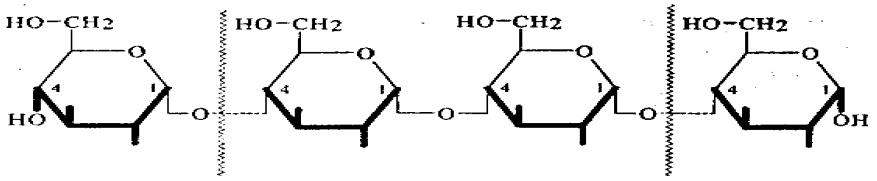
1.3 Poliglucide: clasificare, structură, rol biochimic

Poliglucidele sunt compuşi macromoleculari constituiți dintr-un număr mare de resturi de monoglucide legate între ele prin legături glicozidice. Au proprietatea de a hidroliza în mod treptat, formând produşi intermediari cu un grad de polimerizare din ce în ce mai mic. Prin hidroliză totală se obțin monoglucidele componente. Clasificarea poliglucidelor se face după structura lor în: homopoliglucide (poliglucide unitare sau omogene) şi heteropoliglucide (poliglucide mixte, complexe sau neomogene).

Homopoliglucide

Amidonul este un poliglucid foarte răspândit în regnul vegetal, reprezentând o importantă sursă de glucide alimentare pentru om şi animale. Este insolubil în apă rece iar în apă caldă formează o dispersie coloidală care prin răcire se transformă în gel (coca).

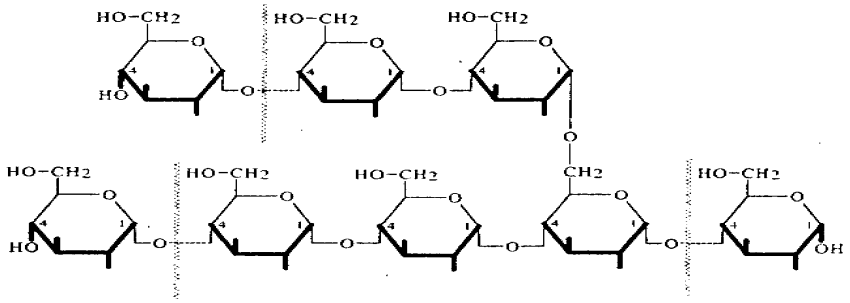
Reținem: Amidonul nu este o substanță unitară. Granulele sale sunt formate din două componente: amiloză şi amilopectină care se găsesc uniform repartizate. Aceste componente se deosebesc între ele atât sub aspect structural cât şi prin proprietățile fizice şi chimice.
Amiloza este alcătuită dintr-un număr mare de molecule de α-D(+) glucoză, unite între ele α-glicozidic în pozițiile 1–4. Are o structură liniară. Masa moleculară variază în funcție de natura plantei, fiind cuprinsă între 10000 şi 100000. Amiloza se dizolvă uşor în apă rece. Cu apa caldă formează coca caracteristică amidonului. Cu iodul dă o colorație albastru-închis care dispare la cald şi reapare la rece.



rest terminal resturi interne rest terminal

amiloza (fragment macromolecular)

Amilopectina reprezintă 70-80% din totalul amidonului având gradul de polimerizare de 1000-6000 şi greutatea moleculară 200000-1000000. Are o structură ramificată. Macromolecula amilopectinei prezintă catenă formată din resturi de α-D(+) glucoză legate α-glicozidic în pozițiile 1–4 şi conține şi câteva laterale formate din 25-30 resturi de α-glucoză legate α-glicozidic de catena liniară în pozițiile 1–6. Raportul dintre amiloză şi amilopectină în granule de amidon variază în funcție de plantă. Cu iodul amilopectina dă o colorație roşu-violet.



rest terminal resturi interne rest terminal

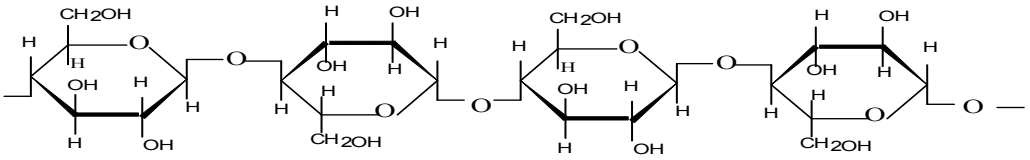
amilopectina (fragment macromolecular)

Observație: Cea mai importantă reacție a amidonului este hidroliza. Hidroliza, acidă sau sub influenta enzimelor, se produce treptat, rezultă inițial produşi macromoleculari nedefiniți, dextrinele, apoi maltoza şi în final glucoza. Produşii intermediari ai hidrolizei se pot pune în evidență prin reacții de culoare. Hidroliza enzimatică a amidonului este realizată de α-amilaze si β– amilaze.

Celuloza

Celuloza este constituentul principal al pereților celulelor vegetale. Este cea mai răspândită substanță organică în natură. Celuloza în general se află sub formă de fibre amestecate cu alte substanțe ca: lignina, hemicelulozele, materiile pectice, lipide, răşini, taninuri, pigmenți, săruri minerale şi alte substanțe încrustante.

Reținem: Celuloza este formată prin policondensarea unui număr mare de molecule de β-glucoză, gradul de policondensare este diferit în funcție de proveniență. În macromolecula celulozei resturile de β-glucoză sunt unite β-glicozidic în pozițiile 1 – 4.



fragment din molecula de celuloză

Masa moleculară a celulozei variază mult cu proveniența sa. Hidroliza enzimatică se produce sub acțiunea celulazei, care duce la celobioză şi apoi celobiaza o hidrolizează până la β-glucoză.

Observație: Cu toate că organismul uman nu posedă enzimele necesare hidrolizei, prezența celulozei în hrană, în cantități foarte mici este necesară, având un rol important în peristaltismul şi tranzitul intestinal.

TEST DE EVALUARE

1. Care este cea mai importantă reacție chimică a amidonului?

Răspuns

Cea mai importantă reacție a amidonului este hidroliza. Hidroliza, acidă sau sub influenta enzimelor, se produce treptat, rezultă inițial produşi macromoleculari nedefiniți, dextrinele, apoi maltoza şi în final glucoza.

2. Ce compus rezultă la hidroliza totală a amidolului?

Răspuns

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Din ce molecule este formată amiloza?

a) β-glucoză unite β-glicozidic în pozițiile 1–4.
b) α-glucoză unite α-glicozidic în pozițiile 1–4.
c) α-glucoză unite α-glicozidic în pozițiile 1–6.
d) β-glucoză unite β-glicozidic în pozițiile 1–6.
e) α-glucoză şi β-glucoză unite glicozidic în pozițiile 1–1.

Rezolvare : b

De rezolvat:

2. Din ce molecule este formată celuloza?

a) β-glucoză unite β-glicozidic în poziţiile 1–4.
b) α-glucoză unite α-glicozidic în poziţiile 1–4.
c) α-glucoză unite α-glicozidic în poziţiile 1–6.
d) β-glucoză unite β-glicozidic în poziţiile 1–6.
e) α-glucoză şi β-glucoză unite glicozidic în poziţiile 1–1.

Rezolvare :

Rezumatul temei

Glucidele sunt biomolecule, universal răspândite în lumea vie. Cu excepţia unor derivaţi azotaţi glucidele sunt substanţe ternare formate din carbon, hidrogen şi oxigen. După reacţia de hidroliză, glucidele se împart în două grupe: oze şi ozide. Ozele se mai numesc şi monoglucide iar ozidele sunt substanţe formate din mai multe molecule de monoglucide prin eliminare de apă. După structura moleculară, ozidele se împart în două grupe: oligoglucide şi poliglucide. Oligoglucidele sunt formate dintr-un număr mic de resturi de monoglucide (2-8) iar poliglucidele sunt formate dintr-un număr mare de resturi de monoglucide.

Ozele sau monoglucidele sunt compuşi cu funcţiuni mixte care conţin în molecula lor o grupare carbonil şi grupări hidroxil alcoolice. Monoglucidele prezintă mai multe tipuri de izomerie. Se prezintă în formă ciclică sau aciclică. Monoglucidele conţinând în moleculă grupări carbonil şi hidroxil (alcoolic sau glicozidic) vor prezenta proprietăţile chimice caracteristice acestor grupări funcţionale. Dintre reacţiile specifice grupării carbonil amintim: reacţiile de hidrogenare, oxidare, condensare. Gruparea carbonil din oze prezintă şi o serie de reacţii prin care se poate identifica şi doza.

Oligozidele sunt produşi de condensare a 2 până la 8 molecule de oze. În funcţie de felul grupei OH glicozidic care participă la reacţie se pot forma legături α şi β-glicozidice. Dintre diglucidele reducătoare cele mai raspândite amintim celobioza, maltoza şi lactoza iar dintre cele nereducătoare zaharoza.

Poliglucidele sunt compuşi macromoleculari constituiţi dintr-un număr mare de resturi de monoglucide legate între ele prin legături glicozidice. Clasificarea poliglucidelor se face după structura lor în: homopoliglucide şi heteropoliglucide. Amidonul este un poliglucid foarte răspândit în regnul vegetal si din punct de vedere structural nu este o substanţă unitară. Granulele sale sunt formate din două componente: amiloză şi amilopectină. Aceste componente se deosebesc între ele atât sub aspect structural cât şi prin proprietăţile fizice şi chimice. Raportul dintre amiloză şi amilopectină în granule de amidon variază în funcţie de plantă.

Celuloza este formată prin policondensarea unui număr mare de molecule de β-glucoză, gradul de policondensare fiind diferit în funcţie de proveniență. În macromolecula celulozei resturile de β-glucoză sunt unite β-glicozidic în poziţiile 1 – 4.

Tema nr. 2
LIPIDE

Unităţi de învăţare :

- Acizi grasi.
- Lipide simple: clasificare, structură, rol biochimic.
- Lipide complexe: clasificare, structură, rol biochimic.

Obiectivele temei :

- Cunoaşterea aspectelor biochimice privind clasificarea, structura şi proprietăţile lipidelor.
- Înţelegerea conceptelor şi analizarea corelatiei structură, proprietăţi, rol biochimic.
- Cunoaşterea principalilor reprezentanţi ai lipidelor simple si ai lipidelor complexe.
- Dezbaterea metodelor si procedeelor de caracterizare calitativă şi cantitativă a lipidelor

Timpul alocat temei : 6 ore

Bibliografie recomandată :

1. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
2. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învăţământul la distanţă. Editura Universitaria, Craiova
3. Campbell P.N, Smith A. D., 2004- Biochimie ilustrată, Ed. Academiei Romane, Bucuresti
4. Cristea Popa E., Popescu A., Truţia E., Dinu V., 1991, Tratat de biochimie medicală, Ed Medicală, Bucuresti,
5. Gârban Z., 1999, Biochimie Tratat comprehensiv, vol I, ediţia 2, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti
6. Leninger A.L., 1987, Biochimie, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti

1.1. Acizi graşi

Lipidele reprezintă o clasă de biomolecule organice, larg răspândite în natură atât în regnul vegetal cât şi în cel animal. Ele se caracterizează prin heterogenitatea structurii şi proprietăţilor. Comun tuturor lipidelor le este insolubilitatea în apă şi solubilitatea în solvenţi organici.

Clasificarea generală a lipidelor Natura chimică a lipidelor este foarte variată. Lipidele se pot clasifica după mai multe criterii. Astfel după rolul lor biologic se pot grupa în lipide de rezervă şi lipide de constituţie. În funcţie de compoziţia chimică, lipidele se clasifică în trei grupe: lipide simple, lipide complexe, lipide derivate.

Acizi graşi. Acizii organici care intră în constituţia lipidelor se numesc în mod curent acizi graşi.

Reţinem: Majoritatea acizilor graşi din lipide sunt acizi monocarboxilici, cu catenă normală, cu număr par de atomi de carbon în moleculă, saturaţi sau nesaturaţi. Proprietăţile lipidelor sunt determinate de felul, lungimea şi configuraţia catenei de carbon a acizilor graşi, de felul şi numărul legăturilor interatomice, de felul şi numărul grupărilor funcţionale. Majoritatea acizilor graşi din organismele vegetale se găsesc sub formă de esteri şi săruri. Puţini

acizi graşi se găsesc în celule şi țesuturi în stare liberă, fiind disociați la pH-ul optim al mediului. În plantele superioare predomină cantitativ acizii lauric, miristic, palmitic şi stearic. În uleiurile vegetale acizii graşi saturați se găsesc în cantitate mult mai redusă, decât acizii graşi nesaturați.

Principalii acizi graşi saturați liniari, aciclici

Denumirea acidului gras		*Structura*
Obişnuită	*sistematică*	
Butiric	n-butanoic	$CH_3(CH_2)_2-COOH$
Caproic	n-hexanoic	$CH_3(CH_2)_4-COOH$
Caprilic	n-octanoic	$CH_3(CH_2)_6-COOH$
Caprinic	n-decanoic	$CH_3(CH_2)_8-COOH$
Lauric	n-duodecanoic	$CH_3(CH_2)_{10}-COOH$
Miristic	n-tetradecanoic	$CH_3(CH_2)_{12}-COOH$
Palmitic	n-hexadecanoic	$CH_3(CH_2)_{14}-COOH$
Stearic	n-octodecanoic	$CH_3(CH_2)_{16}-COOH$
Arachic	n-eicosanoic	$CH_3(CH_2)_{18}-COOH$

Acizii graşi nesaturați sunt acizi monocarboxilici, cu catenă liniară care conțin în molecula lor una sau mai multe duble legături. Diferă între ei prin lungimea lanțului şi prin numărul şi poziția dublelor legături. Prezența dublei legături se notează cu litera grecească Δ care se aşează după atomul de carbon de la care începe dubla legătură.

Observație: Acizii graşi nesaturați cu una sau mai multe duble legături îndeplinesc un rol foarte important în organismul animal. Cei mai importanți sunt acidul linoleic, linolenic arahidonic. In organismul uman şi animal aceşti acizi care au un rol foarte important nu pot fi sintetizați în cantitățile necesare şi se impune un aport alimetar, numindu-se acizi graşi esențiali. Acizii linoleic şi linolenic nu sunt sintetizați în organismul mamiferelor, ci numai în plante. Carența în acizii graşi esențiali conduce la unele tulburări cum sunt oprirea creşterii, perturbarea proceselor de circulație, determină o fragilitate a capilarelor cât şi alte dereglări.

TEST DE EVALUARE

1. Ce sunt acizii graşi?

Răspuns

Acizii graşi din lipide sunt acizi monocarboxilici, cu catenă normală, cu număr par de atomi de carbon în moleculă, saturați sau nesaturați.

2. Ce sunt acizii graşi esențiali?

Răspuns

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care sunt cei mai importanți acizi graşi esențiali?

a) acid stearic si acid oleic
b) acid stearic si acid palmitic
c) acid oleic si acid palmitic
d) acid stearic, acid lauric si acid palmitic
e) acid linoleic si acid linolenic

Rezolvare : e

De rezolvat:

2. In structura acidului stearic intâlnim:

a) 20 atomi de carbon in moleculă si o dublă legătură
b) 16 atomi de carbon in moleculă
c) 18 atomi de carbon in moleculă
d) 18 atomi de carbon in moleculă si o dublă legătură
e) 16 atomi de carbon in moleculă si două duble legături

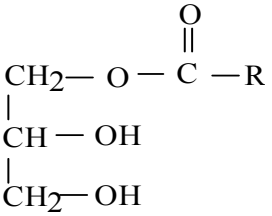
Rezolvare:

2.2 Lipide simple: clasificare, structură, rol biochimic.

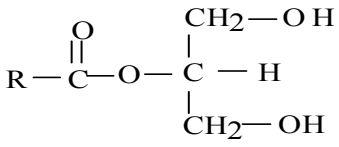
Clasificare Lipidele simple se clasifică în funcție de natura alcoolului din structura lor în: gliceride, steride, ceride, etolide.

Gliceride (Acilgliceroli) sau grăsimi neutre

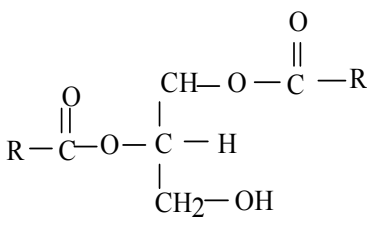
Sunt lipidele cele mai abundente din natură. Sunt componente ale grăsimilor vegetale de rezervă din țesuturi. Sunt esteri ai glicerolului (propantriol) cu acizi graşi, acilgliceroli. După numărul grupărilor alcoolice din glicerol esterificate se împart în monoacilgliceroli (monogliceride), diacilgliceroli (digliceride) şi triacilgliceroli (trigliceride). Mono şi digliceridele nu apar însă decât în cantitate foarte mică.



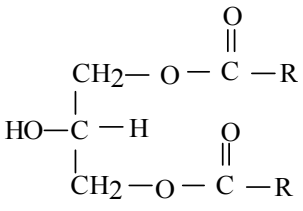
α-monoacilglicerol



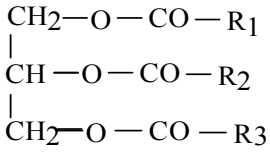
β-monoacilglicerol



αβ -diacilglicerol



αα'-diacilglicerol

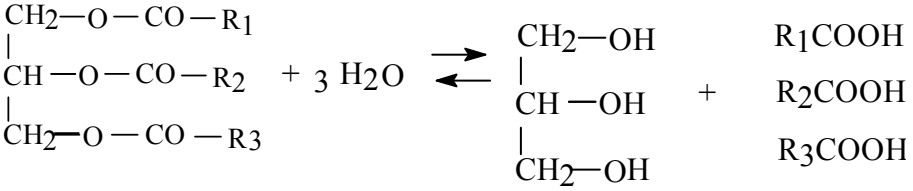


Trigliceridă mixtă

Grăsimile de rezervă sunt alcătuite aproape exclusiv din trigliceride. Mono şi digliceridele sunt intermediari în cursul sintezei şi degradării trigliceridelor şi se găsesc în ţesuturi în cantităţi mici. Cele mai răspândite sunt trigliceridele mixte. Trigliceridele mixte pot exista sub numeroase forme de izomerie de poziţie.

Observaţie: În uleiurile vegetale predomină gliceridele cu un conţinut ridicat în acizi graşi nesaturaţi. Proprietăţile fizice şi chimice ale gliceridelor sunt determinate în mare măsură de natura acizilor graşi din compoziţie. Starea de agregare a triacilglicerolilor depinde de compoziţia în acizi graşi: cele bogate în acizi saturaţi inferiori sau acizi nesaturaţi sunt lichide; cele cu un conţinut ridicat în acizi saturaţi superiori sunt solide. Grăsimile naturale sunt amestecuri de diverşi triacilgliceroli, ele nu au un punct de fierbere sau de topire net. Gliceridele vegetale sunt solubile în eter de petrol, eter, cloroform, sulfură de carbon şi alţi solvenţi organici.

Cea mai importantă reacţie chimică a gliceridelor este hidroliza. Încălzite cu apă sub presiune trigliceridele sunt hidrolizate cu formare de glicerol şi acizi graşi. Hidroliza are loc în etape, se formează mai întâi o digliceridă, apoi o monogliceridă şi în final glicerol liber. Reacţia este catalizată de către acizi minerali tari, ca HCl, H_2SO_4 şi în special de acizi sulfonici.



Hidroliza gliceridelor are loc şi sub acţiunea enzimelor specifice, numite lipaze.

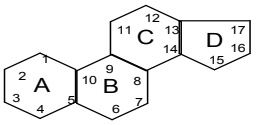
Reţinem : Dacă reacţia de hidroliză are loc în mediu bazic, cu hidroxizi alcalini $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ sau cu oxizi ai metalelor grele se formează glicerol şi săruri ale acizilor graşi şi se numeşte reacţie de saponificare. Sărurile acizilor graşi sunt numite săpunuri. Pentru caracterizarea calitativă şi cantitativă a uleiurilor şi grăsimilor se utilizează indicele de saponificare care reprezintă numărul de mg KOH necesar saponificării unei cantităţi de 1g ulei sau grăsime. Gliceridele care conţin în moleculă acizi graşi nesaturaţi se pot halogena. Pentru caracterizarea unei gliceride se foloseşte şi "indicele de iod" care reprezintă cantitatea de iod adiţionată de 100g ulei sau grăsime, şi care ne dă indicaţii privind gradul de nesaturare al acizilor graşi din constituţia gliceridei.

Gliceridele care conţin în moleculă acizi graşi nesaturaţi adiţionează şi hidrogen în prezenţă de catalizatori. În urma hidrogenării gliceridele nesaturate de consistenţă uleuioasă sau grăsimile uşor fuzibile sunt transformate în grăsimi consistente.

În contact cu oxigenul şi vaporii de apă din atmosferă, gliceridele naturale suferă o serie de transformări nedorite, complexe care duc la râncezirea acestora.

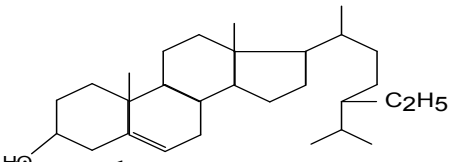
Steride

Steridele sunt esteri ai sterolilor cu acizii graşi. Alcoolii din steride sunt alcooli policiclici numiți steroli. Ei sunt esterificați de obicei cu acizii palmitic, stearic sau oleic. Sterolii sunt monoalcooli secundari care derivă de la hidrocarbura numită steran.

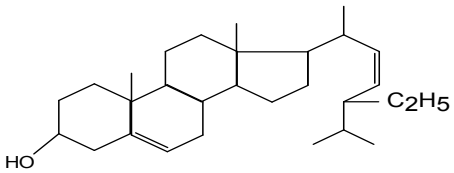


Steran

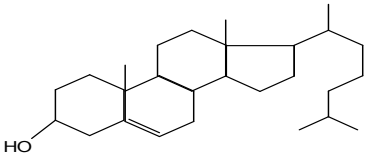
Sterolii diferă prin grupările funcționale şi catenele laterale grefate pe nucleul steranic, prin prezența unor duble legături şi prin existența unui număr foarte mare de stereoizomeri. În aceeaşi sursă vegetală se găsesc de obicei mai mulți fitosteroli. Ei se găsesc în plante atât în stare liberă, cât şi sub formă de fitosteride, glicozide cardiotonice, saponine, alcaloizi steroidici, etc. Conțin în moleculă 29 atomi de carbon şi prezintă importanță biologică importantă în biosinteza hormonilor steroidici, a vitaminelor D, acizilor colici, etc.



Sitosterol



Stigmasterol



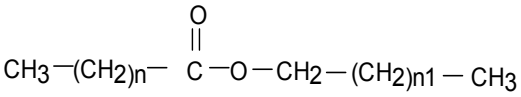
Colesterol

Retinem Dintre zoosteroli cel mai important din punct de vedere biologic este colesterolul. Predomină în organismele animale dar a fost identificat şi în plante. El are un rol structural, este prezent în majoritatea membranelor celulare şi în acelaşi timp este precursorul tuturor celorlalți compuşi steroidici.

Ceride

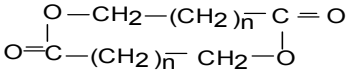
Ceridele sunt esteri naturali ai acizilor graşi cu monoalcooli superiori. În regnul vegetal se găsesc sub formă de cutină pe suprafața fructelor, frunzelor, florilor, constituind un înveliş protector împotriva evaporării apei, a căldurii şi luminii excesive şi ca un strat protector mecanic. Îndepărtarea cerurilor de pe suprafața fructelor la recoltare micşorează foarte mult rezistența lor la păstrare. Cerurile animale se găsesc atât la mamifere cât şi la insecte şi păsări. Ceara de albine este formată din ceroat de ceril şi palmitatul de miricil (33%).

Formula generală a unei ceride este



Etolide

Etolidele sunt esteri intermoleculari ai unor hidroxiacizi superiori. Se găsesc numai în regnul vegetal, predominant în cerurile unor conifere. În structura unei etolide se găsesc două resturi de molecule ale aceluiaşi hidroxiacid, dar la formarea etolidelor participă şi 3-5 molecule de hidroxiacid.



TEST DE EVALUARE

1. Ce rezultă la hidroliza bazică a unei gliceride (triacilglicerol) ?

Răspuns

In urma hidrolizei bazice a unei gliceride se formează glicerină si săruri ale acizilor graşi (săpunuri).

2. Care este cel mai răspândit si cel mai important sterol din organismul animalelor superioare ?

Răspuns

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care este starea de agregare a triacilglicerolilor in funcție de compoziția in acizi graşi?

a) cele in care predomină acizi saturati sunt solide
b) cele in care predomină acizi saturati sunt lichide
c) cele in care predomină acizi nesaturati sunt lichide
d) cele in care predomină acizi nesaturati sunt solide
e) cele in care predomină acizi saturati sunt atât lichide cât si solide

Rezolvare : a, c

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele reacții sunt date de trigliceride?

a) aditie de hidrogen daca in moleculă există resturi de acizi graşi nesaturați
b) reacție de hidroliză (bazică, acidă sau enzimatică)
c) aditie de hidrogen daca in moleculă există resturi de acizi graşi saturați
d) reacție de oxidare
e) aditie de halogen daca in moleculă există resturi de acizi graşi saturați

Rezolvare :

2.3 Lipide complexe

Lipidele complexe sunt esteri ai acizilor graşi la constituția cărora mai participă pe lângă alcooli fără azot şi aminoalcooli, acidul fosforic, serina, un rest de acid sulfuric, iar în unele cazuri inozitolul, una sau mai multe monolucide. Acidul fosforic fiind un component al marii majorități a lipidelor vegetale complexe ele sunt denumite şi fosfatide sau fosfolipide. Proporția de lipide complexe în regnul vegetal este relativ mică, predominând în regnul animal. Lipidele complexe se găsesc în constituția membranelor cloroplastelor, în mitocondrii, reticul endoplasmatic, în membrane celulare. Ele nu se depun sub formă de lipide de rezervă. În apă formează emulsii şi sunt solubile în acetonă, deosebindu-se în acest fel de lipidele simple. În organismele vii lipidele complexe mai apar asociate cu proteinele formând lipoproteină, substanțe cu rol fiziologic important.

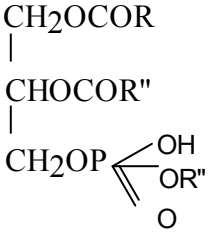
În funcție de natura alcoolului din structura lor se clasifică în: glicerofosfolipide şi sfingolipide.

Lipidele complexe care conțin în moleculă un rest de acid fosforic au fost denumite şi fosfatide sau fosfolipide iar cele care nu conțin acid fosforic în moleculă au fost denumite glicolipide.

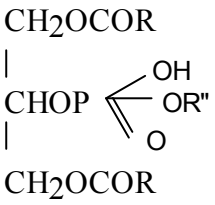
Fosfatide sau fosfolipide

Majoritatea fosfatidelor vegetale sunt esteri ai glicerolului cu acizi graşi şi cu acid fosforic; la rândul său acidul fosforic este esterificat cu un aminoalcool, un aminoacid sau un inozitol.

Reținem: Fosfatidele corespund deci următoarelor formule generale, care se deosebesc prin poziția acidului fosforic în moleculă.



α – Fosfatida



β – Fosfatida

în care R şi R' reprezintă resturi de acizi graşi saturați sau nesaturați, iar R" restul de aminoalcool, aminoacid sau inozitol. Toate fosfatidele vegetale sunt optic active.

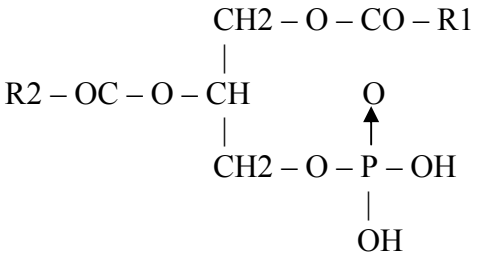
Principalii aminoalcooli care intră în compoziția fosfatidelor vegetale sunt: colamina, colina, sfingozina şi fitosfingozina.

Glicerofosfolipide

Glicerofosfolipidele la hidroliză formează glicerină, două molecule de acid gras, acid fosforic, aminoalcool sau inozitol. În cadrul glicerofosfolipidelor se include: acizii fosfatidici, etanolaminfosfatide (cefaline), colinfosfatide (lecitine), serinfosfatide, inozitolfosfatide, acetalfosfatide (plasmologenii) şi fosfatidiglicerolii. Glicerofosfolipidele sunt cele mai răspândite lipide complexe, se găsesc în plante în cantitate mare în cloroplaste şi semințe.

Acizii fosfatidici

Acizii fosfatidici sunt cele mai simple lipide complexe şi sunt substanța de bază a glicerofosfolipidelor. Acizii fosfatidici conțin în molecula lor glicerină esterificată cu două molecule de acizi graşi, cea de-a treia grupă hidroxil a glicerinei fiind esterificată cu acid fosforic.



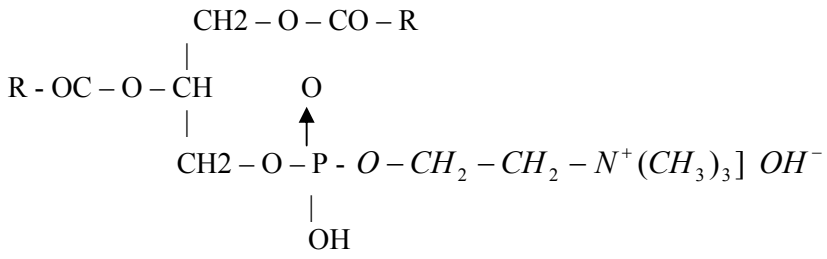
Acid fosfatidic

Observație: S-a dovedit că acizii fosfatidici reprezintă produşi intermediari în sinteza unor fosfatide mai complexe, cum sunt lecitinele, sau produşi de hidroliză enzimatică ai fosfatidelor complexe. În urma hidrolizei acizilor fosfatidici s-au găsit următorii acizi graşi: lauric, miristic, palmitic, stearic, oleic, linolic şi linolenic. Acizii fosfatidici naturali fac parte din seria L.

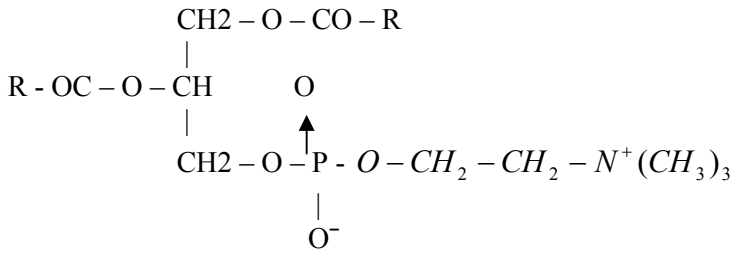
Colinfosfatidele (lecitinele)

Colinfosfatidele (lecitinele) sunt cele mai răspândite lipide complexe. În plante se găsesc în embrionii semințelor de leguminoase şi de cereale, în proporție de 2%.

Reținem: Sunt formate dintr-un rest de acid fosfatidic legat de aminoalcoolul colină $[OH - CH_2 - CH_2 - N^+(CH_3)_3]OH$ Lecitinele sunt substanțe cu caracter bipolar



Fosfatil colina

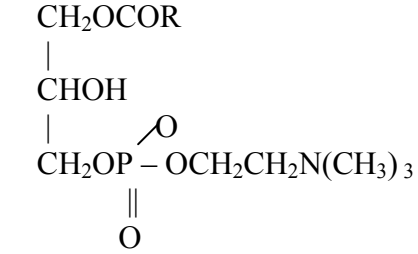


Structura amfionică a fosfatidil colinei

Lecitinele se prezintă ca o masă ceroasă, unsuroasă, de culoare gălbuie sau, în stare pură, brună. Lecitinele perfect pure sunt cristalizabile. În solvenți organici, cu excepția acetonei, lecitinele sunt solubile. Ele se solvă de asemenea în grăsimi. Cu apă puțină se gonflează, cu apă multă dau emulsii stabile.

Observaţie: Comportarea faţă de apă şi grăsimi se explică prin caracterul hidrofil al componentului fosforic şi caracterul hidrofob al restului moleculei.

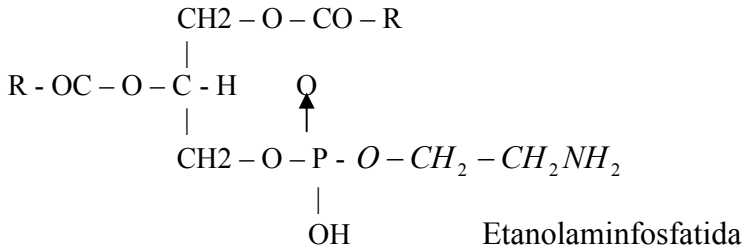
Lizolecitine - Prin lizolecitine se înţeleg lecitine, cu puternică acţiune hemolitică, care se obţin prin hidroliza enzimatică parţială a lecitinelor, cauzată de lecitinaza A.



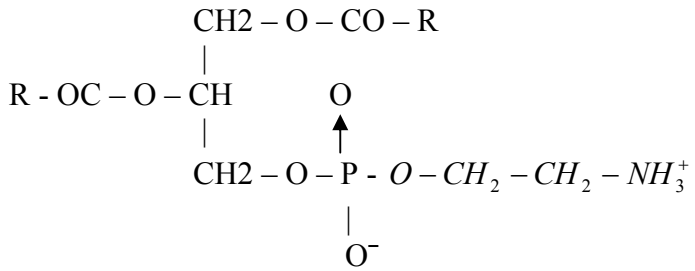
Lizolecitină

Etanolaminfosfatide (Cefaline*)*

Etanolaminfosfatidele sunt esteri ai acizilor fosfatidici cu restul de acid fosforic esterificat cu colamină $HO\text{-}CH_2\text{–}CH_2\text{–}NH_2$ (etanolamină). Ele însoţesc lecitinele în organismele vegetale şi animale.



Etanolaminfosfatida

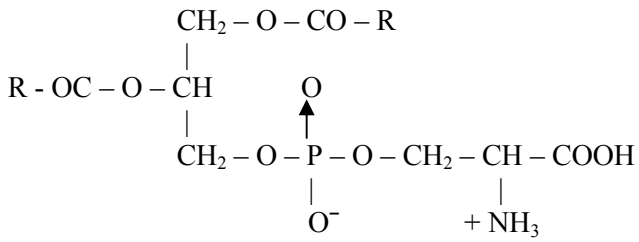


Structura amfiionica a cefalinei

S-au identificat şi în germenii de grâu, seminţe de floarea soarelui, in, lupin, soia. Între proprietăţile lor se remarcă caracterul amfiionic al acestora molecula devenind bipolară. Cefalinele prezintă proprietăţi fizico-chimice asemănătoare lecitinelor iar rolul lor în organism este asemănător lecitinelor.

Serinfosfatide

Serinfosfatide sunt compuşi cu molecula formată din acid fosfatidic în care restul de acid fosforic este esterificat cu serină. Similar cefalinelor şi lecitinelor, esterificarea se poate face în poziţia α sau β.



Serinofosfatida

Serinfosfatidele însoțesc celelalte fosfatide, de exemplu cele din arachide şi din soia. Proprietățile fizico-chimice sunt similare cu ale celorlalte lipide complexe.

Inozitolfosfatide

Inozitolfosfatidele sunt lipide complexe în structura cărora se află resturi de acid fosfatidic şi inozitol. Aceste lipide complexe se află în cantități mici în diferite țesuturi, în cantități mai mari găsindu-se în lipide din creier şi muşchi. Fosfatide vegetale conținând inozitol au fost găsite în fasolea soia, germenii de grâu, arahide, pere, mazăre, fasole, boabe de porumb, bacterii acidorezistente.

Sfingolipidele

Sfingolipidele sunt lipide complexe în constituția cărora intră un aminoalcool, un acid gras, acid fosforic, bază azotată sau un glucid. Aminoalcoolii pot fi sfingozina sau derivați ai acestuia: sfinganina (dihidrosfingozina) sau fitosfingozina (4hidroxi–sfingozina). În sfingolipide acidul gras este legat amidic la grupa $–NH_2$- a sfingozinei.

TEST DE EVALUARE

1. Ce sunt din punct de vedere structural acizii fosfatidici?

Răspuns:

Acizii fosfatidici conțin în molecula lor glicerină esterificată cu două molecule de acizi graşi, cea de-a treia grupă hidroxil a glicerinei fiind esterificată cu acid fosforic.

2. Care este aminoalcoolul din structura unei lecitine?

Răspuns:

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Prin ce tip de legătură este legat acidul gras in structura unei sfingozine?

a) legătură eterică de tip alcoolic
b legătură eterică de tip glicozidic
c) legătură amidică
d) legătură esterică
e) legătură de hidrogen

Rezolvare: c

De rezolvat:

2. Care este aminoalcoolul din structura unei cefaline?

a) colină
b) etanolamină
c) serină
d) inozitol
e) sfingozină

Rezolvare:

Rezumatul temei

Lipidele reprezintă o clasă de biomolecule larg răspândite în natură caracterizate prin heterogenitatea structurii şi proprietăţilor. Sunt insolubile în apă şi solubile în solvenţi organici. În plante, lipidele se găsesc atât libere, predominat ca substanţe de rezervă cât şi asociate cu proteinele şi glucidele sub forma unor compuşi numiţi lipoproteine respectiv lipoglucide, care se găsesc în cantitate mai mare în constituenţi celulari cu activitate fiziologică intensă. Lipidele se pot clasifica după mai multe criterii. După rolul lor biologic se pot grupa în *lipide de rezervă şi lipide de constituţie*. În funcţie de compoziţia chimică, lipidele se clasifică în: *lipide simple, lipide complexe, lipide derivate*. La rândul lor lipidele simple se clasifică în funcţie de natura alcoolului din structura lor în: *gliceride, steride, ceride, etolide.* Lipidele complexe se clasifică în: *glicerofosfolipide şi sfingolipide.*

Acizii graşi sunt acizi monocarboxilici, cu catenă normală, cu număr par de atomi de carbon în moleculă, saturaţi sau nesaturaţi. Majoritatea acizilor graşi din organismele vegetale se găsesc sub formă de esteri şi săruri. Acizii graşi nesaturaţi îndeplinesc un rol foarte important în organismul animal, numindu-se acizi graşi esenţiali (nu pot fi sintetizaţi de organismul animal). Cei mai importanţi sunt acidul linoleic, linolenic arahidonic.

Gliceridele sunt esteri ai glicerolului cu acizi graşi, steridele esteri ai sterolilor cu acizii graşi, ceridele esteri naturali ai acizilor graşi cu monoalcooli superiori iar etolidele sunt esteri intermoleculari ai unor hidroxiacizi superiori.

Lipidele complexe sunt esteri ai acizilor graşi la constituţia cărora mai participă pe lângă alcooli fără azot şi aminoalcooli, acidul fosforic, serina, un rest de acid sulfuric, iar în unele cazuri inozitolul, una sau mai multe monoglucide. Având acid fosforic in moleculă lipidele vegetale complexe sunt denumite şi fosfatide sau fosfolipide. În funcţie de natura alcoolului din structura lor se clasifică în: glicerofosfolipide şi sfingolipide.

Acizii fosfatidici sunt cele mai simple lipide complexe şi sunt substanţa de bază a glicerofosfolipidelor. Acizii fosfatidici conţin în molecula lor glicerină esterificată cu două molecule de acizi graşi si cu un rest de acid fosforic. Cele mai răspândite lipide complexe sunt lecitinele şi cefalinele. Ele sunt formate dintr-un rest de acid fosfatidic legat de aminoalcoolul colină respectiv etanolamină.

Tema nr. 3
PROTIDE

Unităţi de învăţare :

- Aminoacizi; Structură generală, clasificare, proprietăţi chimice. Peptide.
- Proteine; structură şi proprietăţi
- Holoproteine şi heteroproteine.

Obiectivele temei :

- Cunoaşterea aspectelor biochimice privind structura proteinelor
- Înţelegerea conceptelor şi analizarea corelatiei structură, proprietăţi, rol biochimic.
- Dezbaterea metodelor si procedeelor de separare, identificare şi dozare a proteinelor

Timpul alocat temei : 6 ore

Bibliografie recomandată :

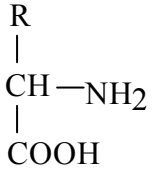
1. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
2. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învăţământul la distanţă. Editura Universitaria, Craiova
3. Campbell P.N, Smith A. D., 2004- Biochimie ilustrată, Ed. Academiei Romane, Bucuresti
5. Dinu V., Trutia E., Cristea Popa E., Popescu A., 2002, Biochimie medicală, Mic tratat, Ed Medicală, Bucuresti,
6. Garban Z. 1981, Tratat elementar de biochimie, Ed Mirton Timisoara

3.1. Aminoacizi; Structură generală, clasificare, proprietăţi chimice.

Consideraţii generale şi clasificare

Aminoacizii sunt unităţile constituente ale proteinelor. Deşi se cunoaşte un număr mare de aminoacizi naturali, există doar 20 aminoacizi prezenţi în toate organismele vii, de la cele mai simple până la om. Alături de aceşti 20 aminoacizi fundamentali, în proteine se mai întâlnesc alţi câţiva, care rezultă de fapt prin modificări chimice ale acestora după încorporarea în lanţurile polipeptidice.

Aminoacizii naturali au formula :

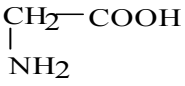


Toţi aminoacizii care intră în structura proteinelor sunt α-aminoacizi, cu excepţia prolinei care are o grupare aminică secundară. Diversitatea aminoacizilor naturali este dată de natura radicalului R. Clasificarea aminoacizilor naturali se face după mai multe criterii: După criteriul biologic aminoacizii naturali se clasifică în: a) aminoacizi proteici şi neproteici ; b) aminoacizi esenţiali şi neesenţiali

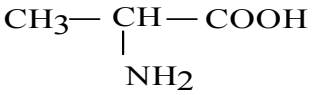
Observație: Nu toți aminoacizii proteici sunt sintetizați de către organismul animal. Dintre aminoacizii proteici, 8 aminoacizi sunt absolut necesari organismului animal şi uman, dar ei nu pot fi sintetizați de aceste organisme, sunt sintetizate doar în organismele vegetale. Aminoacizii esențiali sunt: valina, leucina, izoleucina, lisina, metionina, treonina, fenilalanina şi triptofanul.

Reținem: După structura chimică aminoacizii pot fi clasificați astfel:

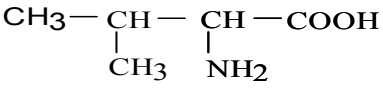
Aminoacizi monoaminomonocarboxilici alifatici



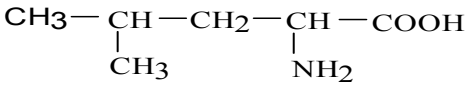
Acid aminoacetic
Glicocol (glicina) (Gly)



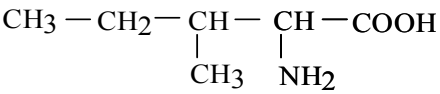
Acid α-aminopropionic
Alanina (Ala)



Acid α-aminoizovalerianic
Valina (Val)



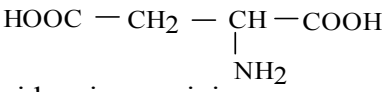
Acid α-aminoizocapronic
Leucina (leu)



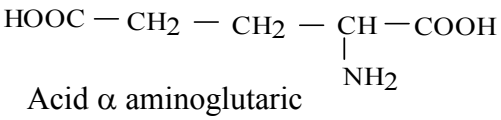
Acid α-amino- β metil- valerianic (Izoleucina - Ile)

Aminoacizi monoaminodicarboxilici

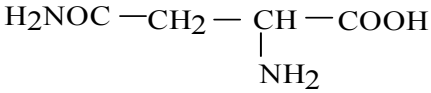
Acidul aspartic şi acidul glutamic sunt aminoacizii iar asparagina şi glutamina sunt amidele lor.



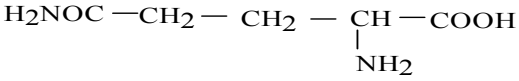
Acid aminosuccinic
Acid aspartic (Asp)



Acid α aminoglutaric
Acid glutamic (Glu)

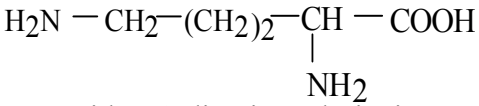


Asparagina (Asn)

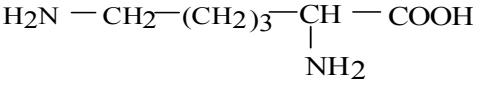


Glutamina (Glu)

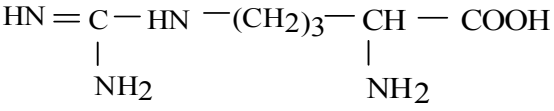
Aminoacizi diaminomonocarboxilici:



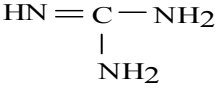
Acid α, δ-diaminovalerianic
Ornitina



Acid α, ε-diaminocapronic
Lisina (Lis)



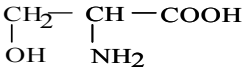
Acid α -amino- δ-guanidivalerianic
Arginina (Arg)



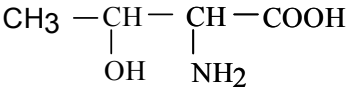
guanidină

Arginina conține o grupare guanidil derivată de la guanidină.

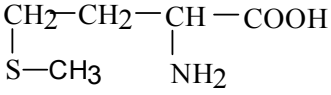
Aminoacizi cu alte grupe functionale:



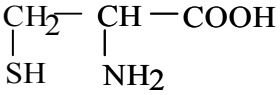
Acid α-amino-β-hidroxipropionic
Serina (Ser)



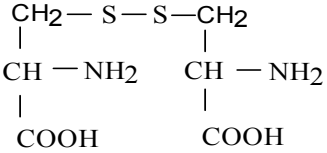
Acid α-amino--βhidroxibutiric
Treonina (Thr)



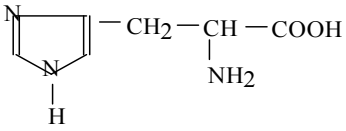
Acid α-amino-γ-tiometilbutiric
Metionina (Met)



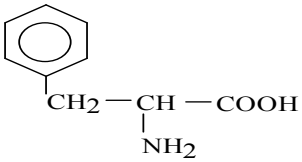
Acid α-amino-β- tiopropionic
Cisteina (Cys)



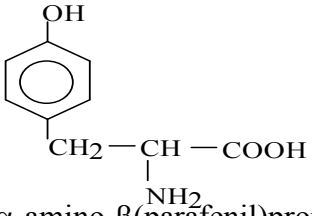
Cistina



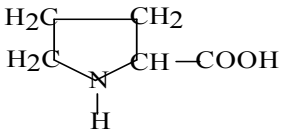
Acid α-amino-βimidazolil propionic
Histidina (Hys)



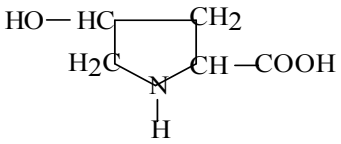
Acid α-amino-β-fenil propionic
Fenilalanina (Phe)



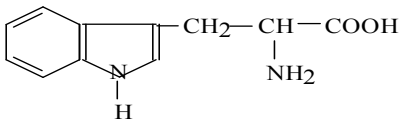
Acid α-amino-β(parafenil)propionic
Tirozina (Tyr)



Acid pirolidin -2-carboxilic
Prolina (Pro)



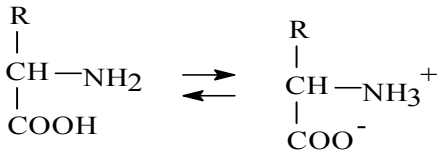
Acid 4-hidroxipirolidin -2-carboxilic
Hidroxiprolina (Pro-OH)



Acid α-amino-β-indolil propionic
Triptofan (Trp)

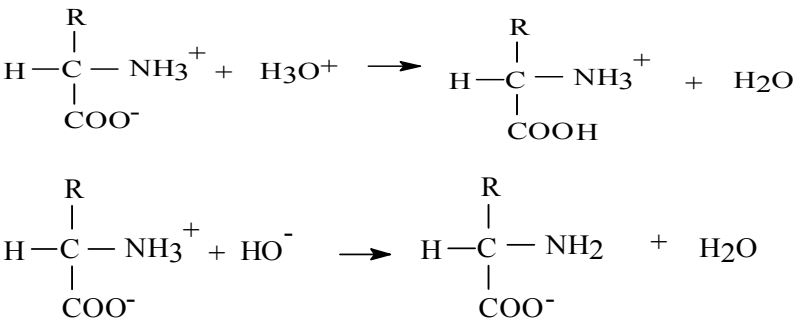
Proprietăți chimice ale aminoacizilor

Aminoacizii au caracter amfoter. Având în moleculă o grupare -NH_2 bazică şi o grupare -COOH acidă între acestea poate avea loc transferul de protoni:



Ion bipolar (amfion)

La pH-ul fiziologic, ca şi în stare cristalină, aminoacizii prezintă o astfel de structură amfiionică. Datorită caracterului lor amfoter, aminoacizii se comportă în mediu acid ca baze iar în mediu bazic ca acizi.



Observaţie: Proprietatea aminoacizilor de a reacţiona atât cu ionii hidroxil cât şi cu ionii de hidroniu permite utilizarea lor ca substanţe tampon. Punctul izoionic se defineşte ca PH-ul pentru care sarcina electrică netă a moleculei de aminoacizi este nulă. În funcţie de sarcina electrică netă la un anumit pH, aminoacizii se deplasează sub influenţa unui câmp electric, manifestă proprietăţi electroforetice. Punctul izoelectric (pHi) este pH-ul la care aminoacizii nu migrează într-un câmp electric, ei se află disociaţi ca anioni şi cationi în proporţii egale. Solubilitatea lor este redusă la acest pHi datorită atracţiei electrostatice dintre anionii şi cationii existenţi.

Reţinem: Aminoacizii având în molecula lor gruparea $-NH_2$ şi gruparea -COOH prezintă proprietăţile chimice ale acestor grupări funcţionale, precum şi proprietăţi chimice specifice, datorate prezenţei radicalului R de la carbonul Cα.

Reacţii chimice caracteristice grupării carboxil:

1) Ca şi acizii organici, aminoacizii formează săruri cu bazele:
2) Aminoacizii reacţionează cu alcoolii formând esteri.
3) Aminoacizii reacţionează cu pentaclorura de fosfor. Clorurile aminoacizilor sunt deosebit de reactive şi sunt folosite în sinteza peptidelor.

4) Prin decarboxilare aminoacizii formează amine, multe dintre ele au proprietăţi fiziologice şi farmacologice importante. Decarboxilarea are lor în organism sub acţiunea unor enzime specifice (decarboxilaze) şi aminele obţinute se numesc amine biogene.

4) Prin reducere energică aminoacizii se transformă în aminoalcooli

Reacţii chimice caracteristice grupării amino

1) Aminoacizii formează săruri cu acizii minerali ca şi aminele.
2) Aminoacizii se alchilează, de exemplu prin metilare, în prezenţa iodurii sau sulfatului de metil, formând săruri cuaternare de amoniu.
3) Prin acilare rezultă N-acilderivaţi. De exemplu, prin tratarea glicocolului cu clorura de benzoil, în mediu alcalin, se formează acidul hipuric. Acidul benzoic este un produs toxic, este cuplat sub formă de acid hipuric şi astfel este eliminat pe cale renală.

Reacţii datorate catenelor laterale

În funcţie de natura catenelor laterale unii aminoacizi reacţionează cu anumiţi reactivi, formând compuşi specifici (colorați sau precipitate) care servesc la identificarea lor.

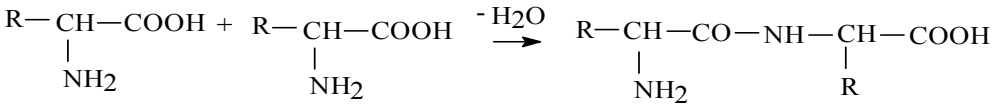
Reacţii datorate ambelor grupări funcţionale

Aminoacizii participă la reacţii de condensare şi policondensare formând peptide şi protide. Peptidele sunt produşi de policondensare a două sau mai multe molecule de aminoacizi. Resturile de aminoacizi sunt legate prin legătură amidică, numită legătură peptidică. Sunt substanţe naturale care se găsesc în plante în stare liberă sau apar ca intermediari la hidroliza proteinelor. Structura şi funcţiile peptidelor sunt determinate de secvenţa de aminoacizi din moleculă.

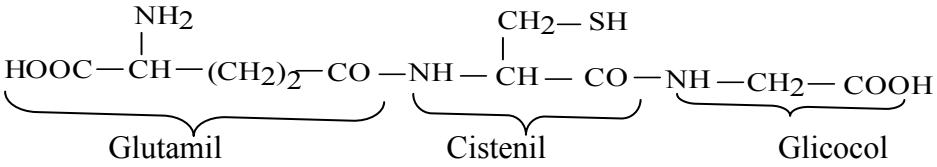
Peptidele se clasifică în:oligopeptide şi polipeptide

Oligopeptidele se formează din condensarea a 2 până la 10 molecule de aminoacizi (dipeptide, tripeptide, etc.) iar polipeptidele prin condensarea unui număr mai mare de 10 molecule de aminoacizi.

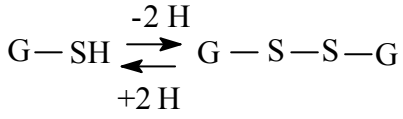
Din două molecule de aminoacizi se formează o dipeptidă:



Datorită posibilităţilor de legare a aceloraşi aminoacizi în secvenţe diferite, peptidele pot prezenta fenomenul de izomerie de structură. În diferitele organe vegetale se găsesc peptide şi polipeptide, care indeplinesc anumite roluri fiziologice sau constituie produşi intermediari în anabolismul şi catabolismul proteidelor. Una din primele peptide naturale cunoscută, izolată din drojdia de bere este glutationul. Glutationul se găseşte şi în numeroase organe vegetale, îndeosebi în seminţe, unde cantitatea lui sporeşte în cursul încolţirii. Glutationul este o tripeptidă formată din acid glutamic, cisteină şi glicocol.



În celule glutationul se poate găsi sub formă redusă G-SH, ca tiol cât şi sub formă oxidată, ca disulfură G-S-S-G. Trecerea glutationului din forma redusă în forma oxidată este un proces reversibil şi constituie unul din cele mai importante siteme de oxidoreducere din celule.



TEST DE EVALUARE

1. Cum se explică comportarea ca soluții tampon a soluțiilor de aminoacizi?

Răspuns:

In soluție apoasă aminoacizii se găsesc sub formă de amfiioni şi prezintă caracter amfoter, comportându-se ca solutii tampon (in mediu acid se comportă ca baze iar in mediu bazic se comportă ca acizi)

2. Cum se clasifică aminoacizii naturali după criteriul biologic?

Răspuns:

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Ce fel de reacții chimice prezintă aminoacizii?

a) reacții de alchilare
b) reactii de acilare
c) reacții de hidroliză
d) reacții de condensare
e) reacții de decarboxilare

Rezolvare : a, b, d, e

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele reacții chimice sunt datorate grupării amino?

a) reactia de hidroliză
b) reactia de esterificare
c) reactia de decarboxilare
d) reactia cu ninhidrina
e) reactia de acilare

Rezolvare :

3.2. Proteine; Structură si proprietăți

Proteinele sunt macromolecule care există într-o varietate foarte mare şi care au o structură deosebit de complexă. Au o structură polipeptidică care asigură proteinelor diversitate moleculară şi specificitate.

Structura proteinelor.

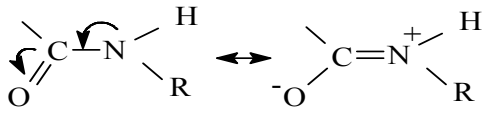
Cu ajutorul celor 20 aminoacizi proteici se pot obține combinații multiple, deosebite prin numărul şi secvența resturilor de aminoacizi. Lanțurile polipeptidice, unidimensionale şi flexibile, se aşează spontan în arhitecturi moleculare, edificii cu trei dimensiuni, cu forme caracteristice pentru o anumită secvență de aminoacizi.

Reținem: Complexitatea proteinelor a impus introducerea mai multor trepte de organizare structurală denumite structură primară, secundară, terțiară şi cuaternară astfel că structura de ansamblu a unei proteine este dată de existența şi interacțiunea acestor structuri. Între aceste nivele de organizare

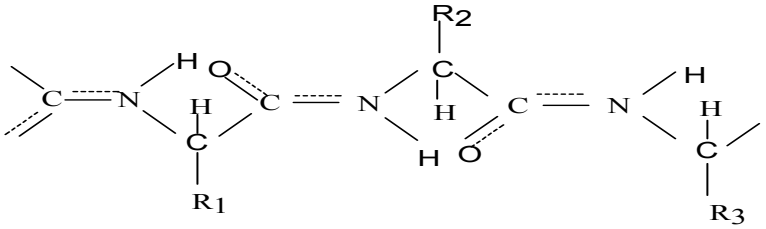
structurală există interdependență şi împreună determină particularitățile structurale şi proprietățile funcționale specifice fiecărei proteine.

Structura primară

Structura primară este dată de numărul, felul şi secvența resturilor aminoacizilor din moleculă. În legătura peptidică există efectul de rezonanță care conduce la un caracter parțial de dublă legătură pentru legătura dintre azot şi carbon.



Acest caracter se explică prin următoarele structuri limită de rezonanță ale legăturii peptidice. Ca o consecință a caracterului parțial de dublă legătură al legăturii peptidice este apariția izomeriei cis-trans. În proteine, ca şi în peptide catena este în zig-zag, atomii implicați în legătura peptidică sunt coplanari, iar resturile aminoacizilor R sunt aşezați alternativ deasupra şi dedesuptul planului legăturilor peptidice.



Structura secundară

Structura secundară defineşte orientarea spațială a lanțului polipeptidic. Pauling şi Corey (1951) au postulat două structuri secundare pentru lanțurile polipeptidice: modelul α elicoidal (α-helix) şi structura β (planuri pliate). O structură elicoidală distinctă de cea descrisă de Pauling este întâlnită la colagen, care are o compoziție aminoacidică particulară.

<u>*Modelul α-helix.*</u> Acest model prevede dobândirea de către o catenă polipeptidică a unei conformații elicoidale numită α-helix, rezultată şi stabilizată prin legături de hidrogen intracatenare. Legăturile de hidrogen sunt dispuse aproape perfect paralel cu axa α-helixului. Radicalii R ai aminoacizilor constituenți ai α-helixului sunt aşezați alternativ, deasupra şi sub planurile legăturii peptidice şi proiectate radial în jurul elicei.

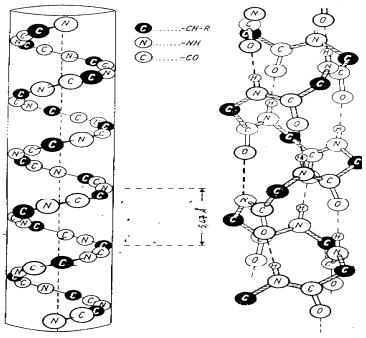


Figura 1. Structura secundară de α helice a unui lanț polipeptidic

<u>*Modelul planurilor pliate*</u> (foaie pliată) Şi acest model reprezintă o conformație ordonată şi stabilizată prin legături de hidrogen dar intercatenare, dispuse aproape perpendicular pe axa catenei polipeptidice.

Lanțurile polipeptidice se aşează în foi. Structura secundară β în foaie pliată este întâlnită în proporție de aproape 100% în proteina din mătase, fibroina.

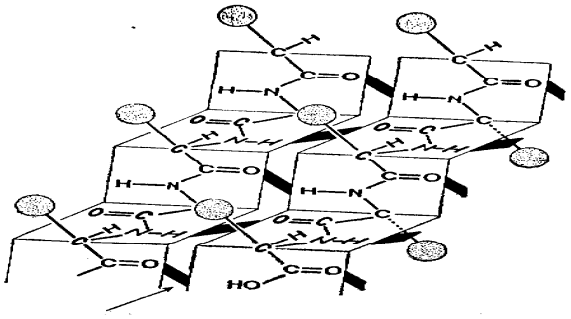


Figura 2. Structurain foaie pliată

Structura terțiară

Această structură reprezintă un stadiu avansat de organizare spațială a proteinelor şi constă în replierea catenelor polipeptidice elicoidale asupra lor înşile. Catena polipeptidică suferă o înfăşurare spontană, având loc o repliere ordonată combinată cu plieri care nu sunt regulat ordonate în spațiu. Structura terțiară se constituie pe baza unor legități şi este menținută prin stabilirea unor legături şi interacțiuni diferite. Aceste legături sunt de următoarele tipuri:

- Legături covalente disulfurice-S-S-, sunt legături care se stabilesc între două resturi de cisteină, la nivelul grupărilor tiolice -SH
- Legături ionice - aceste legături se stabilesc între grupări polare de sens contrar.
- Legături de hidrogen-
- Interacțiuni dipol-dipol.
- Forțe Van der Waals şi interacțiuni hidrofobe. Acestea sunt stabilite între radicalii hidrocarbonați ai aminoacizilor.

Structura terțiară prezintă un grad mare de labilitate în raport cu diferiți factori fizici şi chimici, desfacerea legăturilor implicate în organizarea structurii terțiare determină denaturarea proteinelor, proces însoțit de regulă de pierderea proprietăților biologice.

Structura cuaternară

Structura cuaternară a unei proteine oligomere indică modul în care lanțurile polipeptidice individuale, se asociază, se asamblează pentru a realiza structura proteinei date, structura sa funcțională. Structura cuaternară este un nivel de organizare care rezultă prin interacțiunea dintre lanțurile polipeptidice independente care au deja o structura primară, secundară şi terțiară bine definită. Suprastructura cuaternară reprezintă asocierea unor catene polipeptiodice numite protomeri într-un ansamblu sau agregat numit oligomer. Interacțiunile prin care se asamblează agregatul molecular nu sunt de natură covalentă, ci sunt legături de hidrogen şi legături electrostatice. Un exemplu tipic pentru organizarea structurii cuaternare este globina din hemoglobină (Hb) care are o moleculă tetrameră formată din patru lanțuri polipeptidice, fiecare cu structura sa primară, secundară şi terțiară bine definită, legate între ele prin legături de hidrogen, forțe Van der Waals şi legături polare. Funcția specifică a unei proteine oligomere se manifestă numai la nivelul structurii cuaternare, protomerii separați sunt inactivi.

Proprietățile proteinelor

Proprietăți fizice

Solubilitatea Proteinele fibrilare sunt insolubile în apă, pe când cele globulare prezintă grade diferite de solubilitate. Soluțiile apoase ale proteinelor sunt soluții coloidale în care diametrul particulelor variază între 5-100 milimicroni. Proteinele au caracter amfoter. Aceasta se datorează grupărilor acide sau bazice din resturile de aminoacizi mono-aminodicarboxilici sau diaminomonocarboxilici. La pH-ul fiziologic toate aceste grupări acide sau bazice sunt ionizate şi proteina apare ca un poliamfolit. În soluție apoasă, în funcție de pH proteina migrează în câmp electric şi pe această proprietate se bazează separarea şi purificarea proteinelor prin electroforeză.

Observație: Există un pH la care proteina apare cu sarcină electrică nulă, numit punct izoelectric sau pH izoelectric când numărul sarcinilor negative este egal cu numărul sarcinilor pozitive şi proteina nu mai migrează în câmp electric. Datorită caracterului lor amfoter proteinele îndeplinesc în organism rol de soluții tampon. Ele contribuie la menținerea echilibrului acido-bazic.

Precipitarea. Conformațiile native ale proteinelor pot fi uşor perturbate sub acțiunea unei multitudini de agenți care afectează interacțiunile necovalente din cuprinsul moleculei. Precipitarea unei proteine este provocată de diferiți factori fizici şi diferiți agenți chimici. Precipitarea poate fi reversibilă şi ireversibilă.

Proprietăți chimice

Proteinele dau numeroase reacții chimice datorită grupărilor amino şi carboxil libere ale aminoacizilor constituenți, legăturii peptidice şi diferiților radicali din moleculă. Pe baza unora dintre proprietățile chimice ele se pot identifica şi determina cantitativ. Proteinele sunt substanțe macromoleculare care hidrolizează în mediu acid, bazic sau sub acțiunea enzimelor proteolitice. Hidroliza proteinelor poate fi totală sau parțială. Hidroliza totală duce la obținerea de aminoacizi iar hidroliza parțială la obținerea de fragmente polipeptidice.

TEST DE EVALUARE

1. Cum se defineşte structura primară a unei proteine ?

Răspuns:

Structura primară este dată de numărul, felul şi secvența resturilor aminoacizilor din moleculă.

Cum se defineşte structura secundară a unei proteine ?

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care sunt tipurile de legături si interacțiuni care mențin stabilitatea structurii terțiare a unei proteine?

a)legături covalente disulfurice

b) legături ionice

c) legături de hidrogen
d) legături prin forțe Van der Waals
e) interactiuni dipol-dipol

Rezolvare : a, b, c, d, e

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele afirmații sunt adevărate?

a) proteinele prezintă caracter amfoter
b) proteinele nu migrează in câmp electric
c) proteinele prezintă proprietăți imunologice
d) proteinele precipită reversibil sau ireversibil
e) proteinele sunt molecule mici foarte solubile in apă

Rezolvare :

3.3. Holoproteide si heteroproteide

Clasificarea holoproteidelor

Datorită complexității structurii lor, clasificarea proteinelor nu se poate face după un criteriu unic. La baza clasificării stau de obicei două criterii: conformația tridimensională (globulare şi fibrilare) şi constituția lor chimică.

Reținem: După solubilitate şi caracterul lor chimic proteinele globulare se clasifică în: albumine, globuline, prolamine, gluteline, histone şi protamine.

Albumine. Albuminele sunt proteine cu caracter acid, solubile în apă şi în soluții diluate de electroliți.

Globuline Globulinele sunt proteine cu caracter acid mai pronunțat datorită prezenței acidului aspartic şi acidului glutamic în structura lor. Sunt insolubile în apă dar se dizolvă în soluții diluate de electroliți.

Prolamine. Prolaminele au fost identificate numai în semințele de graminee, sunt proteine vegetale cu caracter acid pronunțat datorită conținutului ridicat în prolină, acid glutamic şi acid aspartic. Prolamine sunt insolubile în apă, în soluții neutre de electroliți salini şi în alcool absolut. Sunt uşor solubile în soluții apoase alcaline şi alcool 70%. **Gluteline**. Glutelinele sunt proteine cu caracter acid pronunțat datorită conținutului ridicat în acid glutamic şi acid aspartic. Sunt insolubile în apă, alcool şi soluții de săruri neutre. Se dizolvă în soluții bazice si precipită din aceste soluții la acidulare.

Histone. Histonele sunt proteine cu caracter bazic care predomină în regnul animal. Au un conținut ridicat de arginină şi lizină. Se dizolvă uşor în soluții diluate de acid sulfuric.

Protamine Protamine sunt proteine cu caracter bazic pronunțat datorită conținutului în aminoacizi bazici: lizină, histidină şi mai ales arginină. Protaminele sunt proteine care se găsesc numai în regnul animal.

Scleroproteine Scleroproteinele sunt proteine fibrilare, alcătuite aproape exclusiv din aminoacizi monoaminomonocarboxilici. Ele au proprietăți mecanice bune şi un rol plastic şi de susținere în organismele animale., sunt de consistență solidă, sunt insolubile în apă, soluții acide sau bazice şi sunt stabile față de acțiunea enzimelor proteolitice.

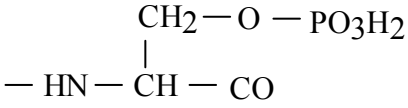
Heteroproteide

Heteroproteidele sunt proteide complexe formate dintr-o holoproteidă şi o grupare de natură neproteică numită grupare prostetică. **Observaţie:** Gruparea prostetică se leagă de componenta proteică prin legături covalente, ionice, legături de hidrogen sau forţe Van der Waals, legături care sunt mai slabe decât legăturile peptidice. Prin hidroliză totală pun în libertate aminoacizi şi diferite grupări prostetice.

Heteroproteidele se clasifică în funcţie de natura grupării prostetice în

- Fosfoproteide;
- Glicoproteide;
- Lipoproteide;
- Cromoproteide;
- Metalproteide;
- Nucleoproteide;

Fosfoproteide- sunt heteroproteide în care componenta prostetică este acidul ortofosforic legat esteric cu gruparea -OH din serină (cel mai frecvent) sau din treonină.



Observaţie: Fosfoproteidele au un caracter acid datorită restului fosforic din moleculă. Sunt substanţe solide, insolubile în apă şi în acizi. Se dizolvă în baze diluate. Sunt substanţe care se găsesc în organismele animale şi în microorganisme, in plante neientificându-se decât în polenul de porumb. Cele mai importante fosfoproteide sunt cazeina din lapte şi vitelina din gălbenuşul de ou.

Glicoproteide- sunt heteroproteide în care componenta prostetică este formată din glucide, de obicei poliglucide complexe. Ele sunt proteide caracteristice regnului animal, dar s-au identificat şi în plante.

Lipoproteide -sunt heteroproteide în care componenta prostetică este formată din lipide (acizi graşi, gliceride, lecitine, cefaline, etc.) se găsesc în toate organismele vegetale şi animale. În lipoproteide legăturile stabilite între lipide şi partea proteică sunt de obicei de natură ionică şi se stabilesc între grupe $-COO^-$ libere din proteine şi grupe $-NH_3^+$din colină sau restul fosforic al fosfolipidelor şi $-NH_3^+$ din proteină. Lipoproteinele sunt substanţe de constituţie ale celulelor, mitocondriilor, membranelor celulare.

Metaloproteide- sunt heteroproteide care au ca grupare prostetică metale (Fe, Cu, Mg, Zn, Mn, etc.) Ele au un rol însemnat în depozitarea şi transportul diferitelor metale. Metalul sub formă ionică este legat complex prin stabilirea unor legături coordinative între metal şi anumite grupări din componenta proteică. Dintre metalproteide cele mai importante sunt cele cu rol enzimatic. În cloroplaste se află feredoxina, enzimă care conţine fier în moleculă şi are rol important în reacţiile de oxido-reducere.

Cromoproteide- sunt heteroproteide care au ca grupare prostetică o substanţă colorată. Se găsesc în toate organismele animale şi vegetale, fiind universal răspândite în lumea vie. După structura grupării prostetice cromoproteidele se împart în

- a) cromoproteide porfirinice, care au drept grupare prostetică un nucleu porfirinic
- b) cromoproteide neporfirinice

După rolul pe care îl îndeplinesc în organism ambele grupe se împart în cromoproteide cu funcție respiratorie şi cromoproteide fără funcție respiratorie.

a) Cromoproteide porfirinice

Această clasă de cromoproteide are drept componentă prostetică un nucleu porfirinic. Din punct de vedere biochimic sunt importante cromoproteidele cu funcție respiratorie: hemoglobina, citocromii, catalazele, peroxidazele. La plante cromoproteidele feroporfirinice s-au identificat în boabele de grâu, ovăz, migdale, în drojdia de bere. Grupa cromoproteidelor porfirinice fără funcție respiratorie cuprinde cloroplastinele, ficoeritrinele şi ficocianinele.

Toate cromoproteidele porfirinice au in gruparea prostetică un inel porfirinic, care se formează din patru nuclee pirolice unite prin grupări metinice. Prin introducerea unui atom de metal în interiorul porfirinelor se obține gruparea prostetică. Cromoproteidele se deosebesc între ele prin natura componentei proteice şi prin atomul de metal din gruparea prostetică. Dintre cromoproteidele porfirinice fac parte şi hemoglobina şi cloroplastina.

B) Cromoproteide neporfirinice

Sunt cromoproteide care conțin o grupare prostetică colorată de natură neporfirinică. Din grupa cromoproteide neporfirinice cu funcție respiratorie fac parte hemocianinele, flavinenzimele. Hemocianinele conțin cupru în moleculă. Din grupa cromoproteide neporfirinice fără funcție respiratorie fac parte carotenoproteidele şi flavinproteidele.

Nucleoproteide- sunt heteroproteide formate dintr-o proteină cu caracter bazic şi o grupare prostetică constituită din acizi nucleici. Deoarece componenta proteică are in majoritatea cazurilor caracter bazic iar gruparea prostetică caracter acid pronunțat, nucleoproteidele pot fi considerate săruri ale acizilor nucleici. Nucleoproteidele se clasifică după tipul acidului nucleic din constituția sa în ribonucleoproteide şi deoxiribonucleoproteide. Se găsesc în toate celulele vegetale şi animale, în protoplasmă şi în lichidele biologice, formează masa principală a nucleelor celulare şi a materialului cromatic.

TEST DE EVALUARE

1. Cum se clasifică heteroproteidele după natura grupării prostetice?

Răspuns:

După natura grupării prostetice heteroproteidele se clasifică în: fosfoproteide, glicoproteide, lipoproteide, cromoproteide, metalproteide şi nucleoproteide;

2. Cum se clasifică holoproteidele după caracterul lor chimic şi după solubilitate?

Răspuns:

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care dintre următoarele afirmații sunt adevărate?

a) în fosfoproteide componenta prostetică este acidul ortofosforic legat esteric de gruparea -OH din serină
b) fosfoproteidele au caracter bazic
c) glicoproteidele au drept componentă prostetică glicerolul
d) globulinele sunt proteine cu caracter bazic foarte uşor solubile in apă
e) globulinele sunt proteine cu caracter acid, greu solubile in apă

Rezolvare : a, e

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele afirmaţii sunt adevărate?

a) albuminele sunt proteine cu caracter acid solubile in apă
b) globulinele sunt proteine cu caracter acid, solubile in soluţii de săruri
c) glutelinele sunt proteine cu caracter acid şi au conţinut ridicat de acid glutamic
d) nucleoproteidele au drept componentă prostetică acizi nucleici
e) nucleoproteidele au drept componentă prostetică nuclee aromatice

Rezolvare :

Rezumatul temei

Protidele sunt cele mai răspândite biomolecule din celulele vii. Ele sunt esenţiale pentru toate aspectele structurii şi funcţiilor celulare. Cea mai mare parte din informaţia genetică este exprimată prin proteine. Structura moleculelor proteice şi relaţia structurii cu funcţia lor biologică şi cu activitatea lor sunt probleme centrale ale biochimiei.

Proteinele au o structură polipeptidică. Complexitatea proteinelor a impus introducerea mai multor trepte de organizare structurală denumite structură primară, secundară, terţiară şi cuaternară astfel că structura de ansamblu a unei proteine este dată de existenţa şi interacţiunea acestor structuri. Între aceste nivele de organizare structurală există interdependenţă şi împreună determină particularităţile structurale şi proprietăţile funcţionale specifice fiecărei proteine.

Structura primară este dată de numărul, felul şi secvenţa resturilor aminoacizilor din moleculă. Structura secundară defineşte orientarea spaţială a lanţului polipeptidic. Structura terţiară reprezintă un stadiu avansat de organizare spaţială a proteinelor şi constă în replierea catenelor polipeptidice elicoidale asupra lor înşile. Structura terţiară se constituie pe baza unor legităţi şi este menţinută prin stabilirea unor legături şi interacţiuni diferite. Structura cuaternară a unei proteine oligomere indică modul în care lanţurile polipeptidice individuale, se asociază, se asamblează pentru a realiza structura proteinei date, structura sa funcţională.

Proteinele dau numeroase reacţii chimice datorită grupărilor amino şi carboxil libere ale aminoacizilor constituenţi, legăturii peptidice şi diferiţilor radicali din moleculă. Datorită complexităţii structurii lor, clasificarea proteinelor nu se poate face după un criteriu unic. La baza clasificării stau de obicei două criterii: conformaţia tridimensională (globulare şi fibrilare) şi constituţia lor chimică.

Tema nr. 4
ACIZI NUCLEICI

Unităţi de învăţare :

- Structura bazelor azotate. Structura nucleozidelor si nucleotidelor.
- Tipuri de acizi nucleici

Obiectivele temei :

- Cunoaşterea si studiul principalilor componenţi ai acizilor nucleici
- Cunoaşterea aspectelor biochimice privind proprietăţile si rolul metabolic al acizilor nucleici
- Explicarea si interpretarea corecta a structurii lanţului polinucleotidic

Timpul alocat temei : 4 ore

Bibliografie recomandată :

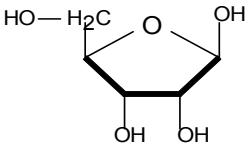
1. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
2. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învăţământul la distanţă. Editura Universitaria, Craiova
3. Campbell P.N, Smith A. D., 2004- Biochimie ilustrată, Ed. Academiei Romane, Bucuresti
4. Dumitru I. F., Biochimie, 1980, Ed Didactică si Pedagogică, Bucuresti
5. Marinescu G., Glodeanu E., 1995- Biochimie Generală, Ed. Universitaria, Craiova

4.1 Structura bazelor azotate. Structura nucleozidelor si nucleotidelor.

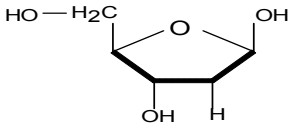
Acizii nucleici sunt din punct de vedere chimic, produşi de policondensare ai nucleotidelor. Se cunosc două tipuri de acizi nucleici: acizi dezoxiribonucleici (ADN) şi acizi ribonucleici. Atât ADN cât şi ARN sunt macromolecule informaţionale care permit stocarea, transmiterea şi exprimarea informaţiei genetice. Molecula de ADN reprezintă baza moleculară a eredităţii, ea conţine informaţia genetică cu privire la biosinteza proteinelor. Conţinutul informaţional al ADN, înscris în secvenţa nucleotidelor, permite specificarea fiecărei proteine, determină individualitatea organismului.

Reţinem: Acizii nucleici sunt substanţe macromoleculare a căror unitate de bază este nucleotidul. Hidroliza acidă a acizilor nucleici formează baze azotate, pentoze şi acid fosforic.

Pentoza din structura acizilor ribonucleici este D-β riboza, iar cea din structura acizilor dezoxiribonucleici este D-2dezoxiβ riboza. În structura acizilor nucleici pentozele se găsesc sub formă ciclică, β furanozică.



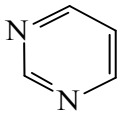
β-riboza



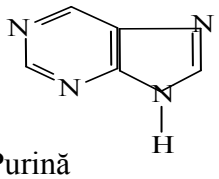
2-dezoxi-β-riboza

Bazele azotate din structura acizilor nucleici

Bazele azotate care intră în structura acizilor nucleici derivă din două structuri heterociclice: purina şi pirimidina.

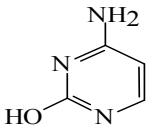


Pirimidină

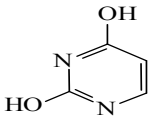


Purină

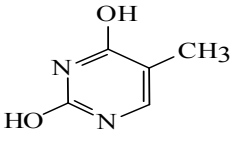
Bazele purinice din structura acizilor nucleici sunt adenina (6 amino-purina) şi guanina (2-amino-6-hidroxipurina) Ca baze pirimidinice s-au identificat trei baze majore: uracilul (2,4-dihidroxi-pirimidină), timină (2,4-dihidroxi-5-metil-pirimidină) şi citozină (2-hidroxi-4amino- pirimidină)



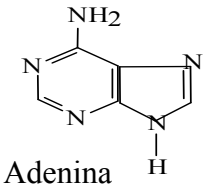
Citozina



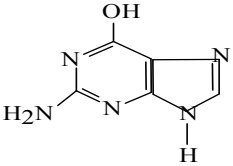
Uracil



Timina



Adenina



Guanina

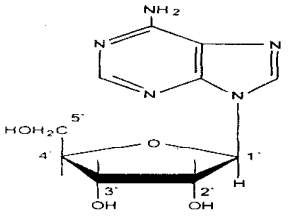
Bazele purinice şi pirimidinice prezintă fenomenul de tautomerie. Bazele azotate prezintă tautomerie lactam-lactimă.

Observație: La pH-ul fiziologic predomină forma lactamă. Bazele azotate care nu conțin OH prezintă şi ele tautomerie imino-amino, dar echilibrul este deplasat spre forma amino, mai stabilă.

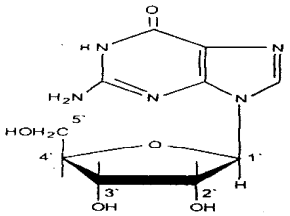
forma lactamă forma lactimă

Nucleozide

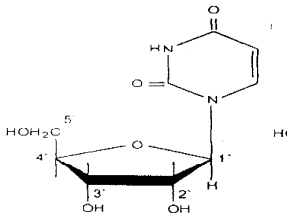
Nucleozidele sunt compuşi care rezultă prin stabilirea unei legături N-glicozidice între hidroxilul semiacetalic (de la C1') al pentozei şi atomul de azot din poziția 9 a unei baze purinice sau din poziția 3 a unei baze pirimidinice. Bazele azotate se leagă β glicozidic de pentoză. Ribonucleozidele conțin ca pentoză riboza iar dezoxiribonucleozidele conțin 2'-dezoxiriboza. În structura nucleozidelor atomii de carbon ai pentozei se notează cu 1'-5' pentru a se deosebi de cei ai bazelor azotate.



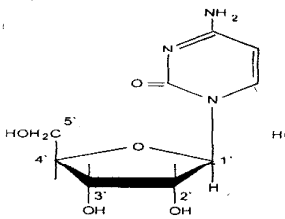
Adenozina



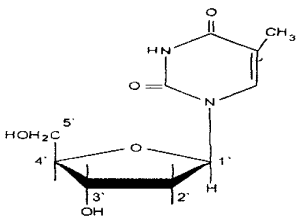
Guanozina



Uridina



Citidina

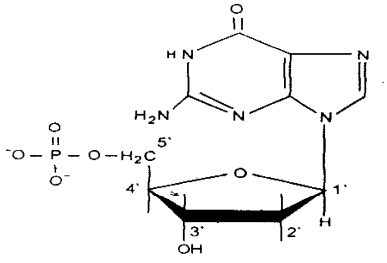


Dezoxitimidina

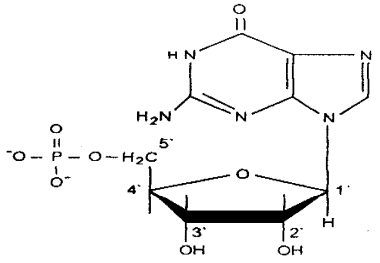
În funcție de structura bazei azotate componente se cunosc următoarele nucleozide: citidina, uridina, timidina, adenozina, guanozina. **Observație:** Denumirea nucleozidelor provine de la denumirea bazei azotate la care se adaugă sufixul –idină pentru derivații pirimidinici şi ozină pentru cei purinici. Dezoxiribonucleozidele se denumesc adăugând prefixul dezoxi la numele ribonucleozidului corespunzător. Nucleozidele libere se găsesc doar în urme, ca produşi de hidroliză ai nucleotidelor. Hidroliza enzimatică a ambelor tipuri de nucleozide are loc sub acțiunea nucleozidazelor.

Nucleotide

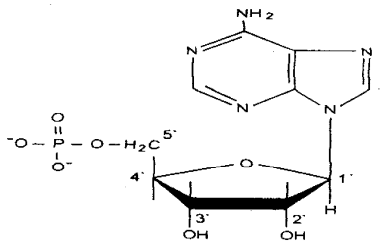
Nucleotidele sunt esteri fosforici ai nucleozidelor în care acidul fosforic este esterificat la gruparea alcool de la C5', C3' sau C2' ai ribozei sau C5' sau C3' ai dezoxiribozei. În structura acizilor nucleici intră predominant nucleozid 5' fosfați.



Dezoxiguanozin- 5'-monofosfat (dGMP)
(Acid dezoxiguanilic)

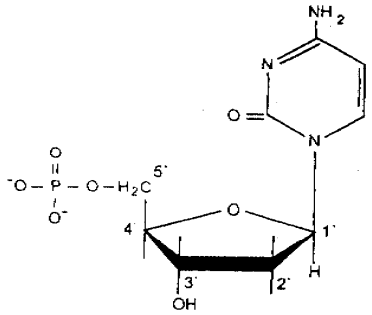


Guanozin- 5'-monofosfat (GMP)
Acid guanilic

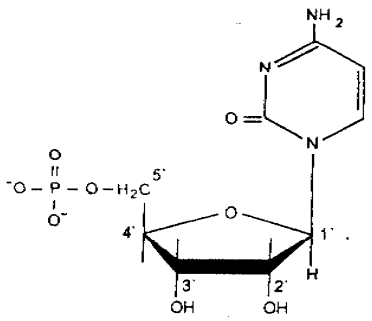


Adenozin -5'-monofosfat (AMP)
(Acid adenilic)

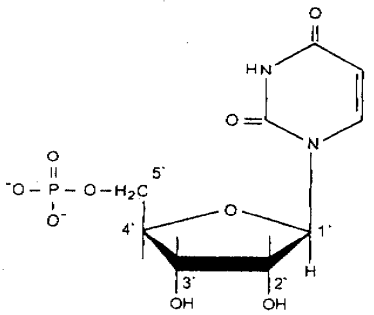
Observație: Deoarece nucleotidele conțin un rest de acid fosforic, ele au caracter acid şi se mai numesc acizi nucleozid-5'-monofosforici. Principalele nucleotide care intră în structura ARN sunt: citidin-5'-monofosfatul, uridin-5'-monofosfatul, adenozin-5'-monofosfatul, şi guanozin-5'-monofosfatul.
Principalele dezoxiribonucleotide din structura ADN sunt dezoxicitidin-5'-monofosfatul(dCMP),dezoxitimidin-5'-monofosfatul(dTMP) dezoxiadenozin-5'-monofosfatul (dAMP), şi dezoxiguanozin-5'-monofosfatul(dGMP).



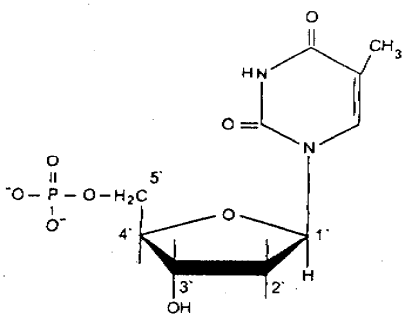
Dezoxicitidin 5'-monofosfatul (dCMP)
Acid dezoxicitidilic



Citidin 5'-monofosfatul (CMP)
Acid citidilic

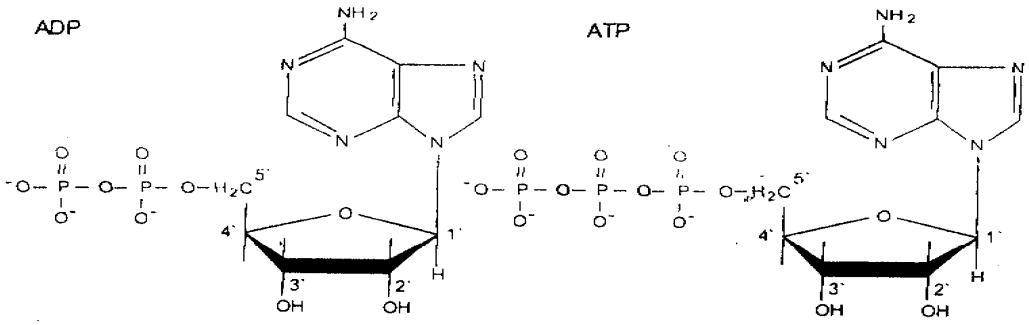


Uridin 5'-monofosfatul (UMP)
Acid uridilic



Dezoxitimidin 5'-monofosfatul (dTMP)
Acid dezoxitimidinic

Dacă un nucleozid sau un dezoxinucleozid este di sau trifosforilat se obțin nucleozid sau dezoxinucleozid di şi trifosfați. De exemplu în cazul adeninei se obțin adenozin-difosfatul (ADP) şi adenozin-trifosfatul (ATP).



Resturile de acizi fosforici sunt unite prin legături macroergice (legături cu energie ridicată).

Nucleotidele rezultă prin hidroliza parțială a acizilor nucleici dar se găsesc şi libere în celule unde îndeplinesc funcții biochimice importante. Alături de nucleozid 5'-fosfații descrişi mai există şi nucleotide care conțin grupări fosfat în alte poziții. Astfel există ribonucleozid 2',3' fosfați ciclici şi ribonucleozid 3'- fosfați cu rol biochimic important. Acidul adenozin 3', 5' monofosforic ciclic (AMPc) şi acidul guanozin 3', 5' monofosforic ciclic (GMPc) au roluri importante în în mecanismele de acțiune ale hormonilor la nivel celular. La plante este încă controversat rolul regulator al AMPc şi GMPc, prin analogie cu celula animală. Nucleotidele intră şi în constituția unor coenzime cum sunt nicotinamid-dinucleotidele (NAD^+, $NADH+H^+$, $NADP^+$) sau flavinadenin-dinucleotidele (FAD, FADH2) implicate în procesele oxidoreducătoare ale respirației celulare.

TEST DE EVALUARE

Care sunt compuşii care se formează la hidroliza nucleotidelor?
Răspuns:

La hidroliza nucleotidelor rezultă baze azotate, pentoze şi acid fosforic.

2. Care sunt substanțele care intră în constituția nucleozidelor?
Răspuns:

Exerciții.
Exemplu rezolvat:
1. Care dintre următoarele substanțe intră în constituția acizilor nucleici?

a) uracil si timină
b) timină si riboză
c) ribuloză şi dezoxiriboză
d) adenină si guanină
e) citozină si dezoxiglucoză

Rezolvare: a, b, d

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele afirmaţii sunt adevărate?

a) acizii nucleici sunt produşi de policondensare ai nucleotidelor
b) pentoza din structura acizilor ribonucleici este fructofuranoza
c) bazele purinice din structura acizilor nucleici sunt adenina şi guanina
d) bazele azotate se leagă amidic de pentoză.
e) bazele azotate se leagă β glicozidic de pentoză.

Rezolvare :

4.2 Tipuri de acizi nucleici

Acizii nucleici sunt polinucleotide rezultate din policondensarea nucleotidelor, care se succed în lanţ. Gruparea 5' hidroxi a unui nucleotid este legată la gruparea 3' hidroxi a nucleotidului următor prin legătură fosfat diesterică. Orice catenă polinucleotidică are o direcţie specifică, în sensul că toate legăturile internucleotidice au aceeaşi orientare de-a lungul lanţului. Fiecare catenă polinucleotidică va avea două capete: capătul 5', la care gruparea -OH de la C5' este liberă şi capătul 3', la care gruparea -OH de la C3' nu este angajată într-o legătură internucleotidică. Lanţurile de dezoxiribonucleotide legate covalent formează acidul dezoxiribonucleic (ADN) iar lanţurile de ribonucleotide legate covalent formează acizii ribonucleici.

Acizii Dezoxiribonucleici

ADN-ul conţine patru baze azotate şi anume: adenina, guanina, timina şi citozina. În secvenţa nucleotidelor din molecula de ADN este înscrisă informaţia genetică pe care acestea o cuprind, astfel încât succesiunea a trei baze din structura ADN codifică includerea unui anumit aminoacid în biosinteza proteinelor. Structura primară a ADN este reprezentată de lanţul de polidezoxiribonucleotide, caracterizat prin natura, proporţia şi secvenţa nucleotidelor constituente.

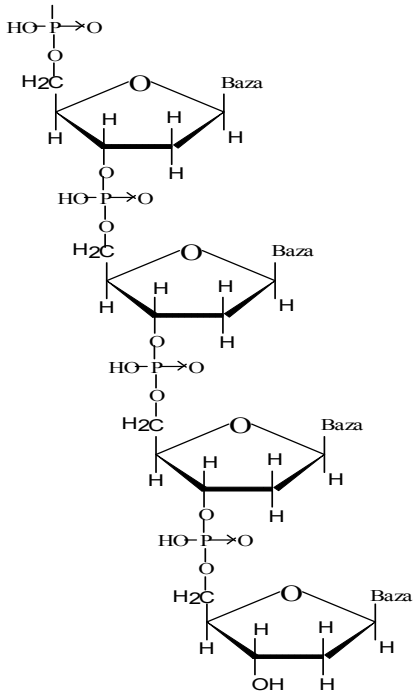


Figura 3. Structura primară a unui lanţ polinucleotidic dezoxiribonucleic. (fragment de ADN)

I.D.Watson, F. Willkins şi F.H.C.Crick, în 1953, pe baza unor date experimentale privind spectrometria cu raze X propun pentru ADN structura de dublu helix. Modelul este confirmat ulterior de numeroase date experimentale fapt pentru care aceşti cercetători au primit premiul Nobel.
Reţinem: Analiza cromatografică efectuată pe molecule de AND stabileşte o anumită relaţie cantitativă între cele patru baze azotate. În toate tipurile de ADN studiate s-a demonstrat că bazele purinice şi pirimidinice se găsesc în cantităţi echimoleculare, A+G=T+C şi A/T=1, G/C=1. Molecula de ADN este formată din două lanţuri polinucleotidice complementare şi antiparalele, răsucite elicoidal spre dreapta în jurul unei axe comune de simetrie.

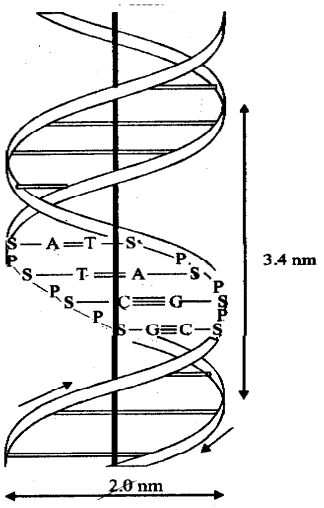
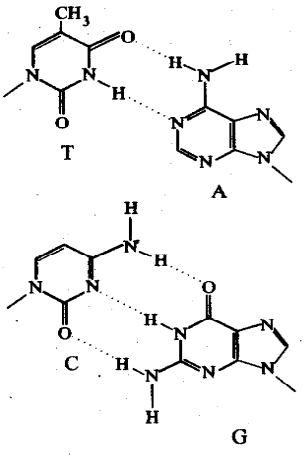


Figura 4. Structura dublu helicoidală a ADN



Baze complementare unite prin legături de hidrogen

Stabilitatea dublului helix este asigurată atât de interacţiunile hidrofobe dintre bazele azotate cât şi de legăturile de hidrogen ce se stabilesc între bazele azotate de pe o catenă şi cele complementare de pe cealaltă catenă. Legăturile de hidrogen se stabilesc, invariabil, între o bază azotată purinică de pe o catenă şi una pirimidinică de pe cealaltă catenă fiind de tipul A=T, G=C. Cuplarea a două baze purinice este exclusă întrucât s-ar depăşi spaţiul oferit de dublul helix, iar cuplarea a două baze pirimidinice ar face imposibilă stabilirea legăturilor de hidrogen, bazele fiind prea departe una de alta. Bazele pereche sunt adenina-timina şi guanina-citozina, întrucât numai acestea pot stabili numărul maxim de legături de hidrogen, asigurând astfel conformaţia cu energia liberă cea mai mică, deci cea mai stabilă, moleculei de ADN: Adenina se leagă de timină prin două legături de hidrogen iar guanina de citozină prin trei legături. Cele două catene nu sunt identice ci complementare. Succesiunea bazelor azotate dintr-o catenă dictează succesiunea bazelor azotate din cea de a doua catenă, o catenă este replica celeilalte. Stabilitatea sistemului este suplimentată şi de forţe Van der Waals, dipol-dipol sau hidrofobe între cele două catene. Bazele azotate

sunt plasate spre interiorul dublului helix cu planurile ciclurilor în poziţii orizontale, reciproc paralele şi perpendiculare pe axa helixului.

Acizii ribonucleici

Sunt produşi macromoleculari rezultaţi prin policondensarea ribonuceotidelor. Ribonucleotidele care alcătuiesc molecula de ARN stabilesc legături fosfat diesterice între gruparea OH din poziţia 3' a unui nucleotid şi gruparea OH din poziţia 5' a nucleotidului succesiv. ARN conţine guanina, citozina, adenina şi uracilul. Pe lângă aceste baze, ARN conţine şi baze aşa-zise "minore" rezultate prin metilări sau tiolări ale bazelor "majore". Componenta glucidică din ARN este riboza. În lanţul ribonucleotidic al moleculei de ARN, raportul A/U şi G/C nu mai este 1, întrucât nu există un lanţ complemantar ca şi la AND. Cantitatea de ARN spre deosebire de cea de AND, variază de la o celulă la alta şi chiar în cadrul aceleiaşi celule, în funcţie de intensitatea procesului de biosinteză a proteinelor la un moment dat.

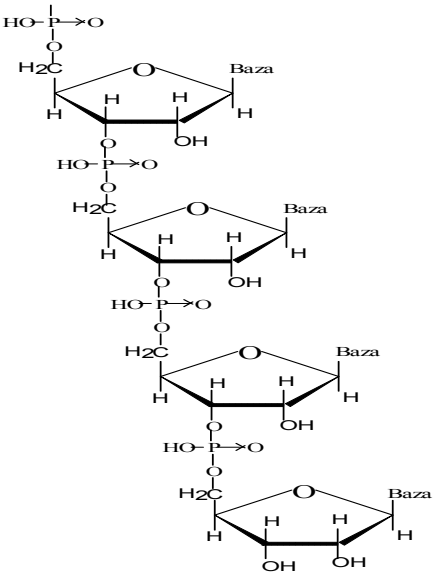


Figura 5. Structura primară a unui lanţ polinucleotidic ribonucleic. (fragment de ARN)
Baze azotate: guanina, citozina, adenina şi uracil.

Observaţie: Există diferite tipuri de ARN în celule: ARN ribozomal (ARNr), ARN de transfer (ARNt), şi ARN mesager (ARNm), cu structuri caracteristice. Toţi au în comun aceeaşi structură primară iar structura secundară şi terţiară este specifică fiecărui tip de ARN, şi anume diferă prin masa moleculară, coeficienţi de sedimentare, stabilitate.

Moleculele de ARN sunt monocatenare dar pe anumite porţiuni, acolo unde o permite complementaritatea bazelor se organizează în structuri dublu elicoidale, formate prin răsucirea catenei în jurul propriului ax şi formarea de legături de hidrogen conform principiului complementarităţii bazelor. Porţiunile de baze necomplementare sunt expulzate ca bucle în afara zonelor de dublu helix.

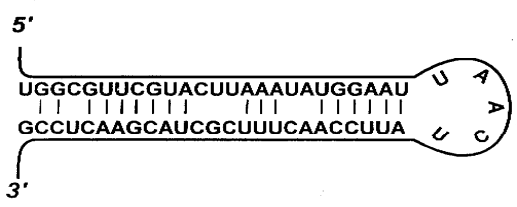


Figura 6. Structura secundară a ARN monocatenar conţinând porţiuni cu baze complementare asociate prin legături de hidrogen şi porţiuni cu baze necomplementare

ARN-mesager (ARNm) se sintetizează în nucleu prin procesul de transcripție, prin care secvența bazelor dintr-o catenă de ADN este copiată enzimatic (ARN-polimerază) realizându-se o catenă complementară. Funcția biochimică a ARNm este de a transmite informația preluată de la ADN la nivelul ribozomilor unde are loc biosinteza proteinelor.

ARN de transfer (ARNt) are rolul de a transporta aminoacizii la ribozomi unde are loc procesul de biosinteză al proteinelor şi este localizat în citoplasmă. Fiecăruia dintre cei 20 aminoacizi care intră în structura proteinelor îi corespunde cel puțin un ARNt specific. În general există mai multe tipuri de ARNt pentru un aminoacid.

ARN ribozomal (ARNr), sunt molecule flexibile şi deformabile, care conțin zone dublu catenare întrerupte de zone monocatenare. ARNr este o componentă esențială a ribozomilor şi constituie 75-80% din totalul ARN celular şi cel mai stabil metabolic. ARNr se deosebesc între ei prin masele lor moleculare şi prin coeficienții de sedimentare. ARNr nu se găsesc în stare liberă ci combinați cu proteine diverse, constituind particule ribonucleoproteice denumite ribozomi. La nivelul ribozomilor are loc biosinteza proteinelor, aceştia permițând conlucrarea ARNt, ARNm, şi ARNr în vederea desfăşurării acestui proces.

TEST DE EVALUARE

1. Care este funcția biochimică a ARNm?

Răspuns:

Funcția biochimică a ARNm este de a transmite informația preluată de la ADN la nivelul ribozomilor unde are loc biosinteza proteinelor.

2. Care sunt bazele azotate din structura ADN ?

Răspuns:

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care dintre următoarele afirmații sunt adevărate?

a) ADN are structura de dublu helix.
b) ADN are structura monocatenară
c) Adenina se leagă de timină prin două legături de hidrogen iar guanina de citozină prin trei legături.
d) Adenina se leagă de timină prin trei legături de hidrogen iar guanina de citozină prin două legături.
e) Bazele pereche sunt adenina-timina şi guanina-citozina

Rezolvare : a, c, e

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele afirmații sunt adevărate?

a) In ARN raportul A/U şi G/C este 1
b) In ARN raportul A/U şi G/C este diferit de 1
c) ARN conține guanina, citozina, adenina şi uracilul.
d) ARN conține guanina, citozina, adenina şi timină.

e) In ADN bazele purinice şi pirimidinice se găsesc în cantităţi echimoleculare

Rezolvare :

Rezumatul temei

Acizii nucleici sunt din punct de vedere chimic, produşi de policondensare ai nucleotidelor. Se cunosc două tipuri de acizi nucleici: acizi dezoxiribonucleici (ADN) şi acizi ribonucleici. Atât ADN cât şi ARN sunt macromolecule informaţionale care permit stocarea, transmiterea şi exprimarea informaţiei genetice. Acizii nucleici sunt substanţe macromoleculare a căror unitate de bază este nucleotidul. Hidroliza acidă a acizilor nucleici formează baze azotate, pentoze şi acid fosforic.

Pentoza din structura acizilor ribonucleici este D-β riboza, iar cea din structura acizilor dezoxiribonucleici este D-2dezoxi-β-riboza. În structura acizilor nucleici pentozele se găsesc sub formă ciclică, β furanozică. Bazele azotate care intră în structura acizilor nucleici derivă din două structuri heterociclice: purina şi pirimidina.

Bazele purinice din structura acizilor nucleici sunt adenina şi guanina iar ca baze pirimidinice s-au identificat trei baze majore: uracilul, timină şi citozină.

Nucleozidele sunt compuşi care rezultă prin stabilirea unei legături N-glicozidice între hidroxilul semiacetalic (de la C1') al pentozei şi atomul de azot din poziţia 9 a unei baze purinice sau din poziţia 3 a unei baze pirimidinice. Bazele azotate se leagă β glicozidic de pentoză.

În funcţie de structura bazei azotate componente se cunosc următoarele nucleozide: citidina, uridina, timidina, adenozina, guanozina.

Nucleotidele sunt esteri fosforici ai nucleozidelor, în structura acizilor nucleici intrând predominant nucleozid 5' fosfaţi. Nucleotidele rezultă prin hidroliza parţială a acizilor nucleici dar se găsesc şi libere în celule unde îndeplinesc funcţii biochimice importante.

Acizii nucleici sunt polinucleotide rezultate din policondensarea nucleotidelor, care se succed în lanţ. Lanţurile de dezoxiribonucleotide legate covalent formează acidul dezoxiribonucleic (ADN) iar lanţurile de ribonucleotide formează acizii ribonucleici.

ADN-ul conţine patru baze azotate şi anume: adenina, guanina, timina şi citozina. ADN are structura de dublu helix. Bazele purinice şi pirimidinice se găsesc în cantităţi echimoleculare, A+G=T+C şi A/T=1, G/C=1. Molecula de ADN este formată din două lanţuri polinucleotidice complementare şi antiparalele, răsucite elicoidal spre dreapta în jurul unei axe comune de simetrie.

ARN conţine guanina, citozina, adenina şi uracilul. În lanţul ribonucleotidic al moleculei de ARN, raportul A/U şi G/C nu mai este 1, întrucât nu există un lanţ complemantar ca şi la AND. Cantitatea de ARN spre deosebire de cea de AND, variază de la o celulă la alta şi chiar în cadrul aceleiaşi celule, în funcţie de intensitatea procesului de biosinteză a proteinelor la un moment dat. Există diferite tipuri de ARN în celule: ARN ribozomal (ARNr), ARN de transfer (ARNt), şi ARN mesager (ARNm), cu structuri caracteristice. Toţi au în comun aceeaşi structură primară iar structura secundară şi terţiară este specifică fiecărui tip de ARN, şi anume diferă prin masa moleculară, coeficienţi de sedimentare, stabilitate.

Tema nr. 5
VITAMINE

Unităţi de învăţare :

- Vitamine liposolubile
- Vitamine hidrosolubile

Obiectivele temei :

- Cunoaşterea aspectelor biochimice privind clasificarea, structura şi proprietăţile vitaminelor
- Analizarea corelatiei structură, proprietăţi, rol biochimic.
- Cunoaşterea principalelor vitamine naturale

Timpul alocat temei : 4 ore

Bibliografie recomandată :

1. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
2. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învăţământul la distanţă. Editura Universitaria, Craiova
3. Campbell P.N, Smith A. D., 2004- Biochimie ilustrată, Ed. Academiei Romane, Bucuresti
4. Leninger A.L., Biochimie, 1992, vol. II , Ed. Tehnică, Bucureşti
5. Marinescu G., Glodeanu E., 1995- Biochimie Generală, Ed. Universitaria, Craiova

5.1. Vitamine liposolubile

Vitaminele sunt o categorie de substanţe care se găsesc în organism în cantităţi foarte mici şi sunt indispensabile pentru reglarea proceselor metabolice. Vitaminele sunt sintetizate de organismele vegetale şi numai în mică măsură de cele animale. Animalele îşi procură vitaminele din hrană. Deoarece vitaminele nu se pot depozita, organismele animale au nevoie permanent de vitamine. Acestea nu au rol plastic sau energetic ci reglează şi stimulează principalele procese metabolice. Majoritatea vitaminelor alcătuiesc coenzime sau cofactori ai unor enzime. Lipsa sau insuficienţa vitaminelor din organism determină tulburări metabolice şi apariţia unor boli (avitaminoze, hipovitaminoze) care constituie boli carenţiale.

În plante şi animale s-au identificat unele substanţe organice care au o acţiune fiziologică şi biochimică opusă vitaminelor. Aceste substanţe se numesc antivitamine şi acţionează în două moduri: sunt analogi structurali ai vitaminelor dar nu posedă activitatea biologică a vitaminelor sau au structură diferită dar acţionează asupra vitaminelor inactivându-le.

Reţinem: Vitaminele au structuri chimice foarte variate. Din această cauză ele nu s-au clasificat conform structurii şi s-a fixat drept criteriu de clasicare solubilitatea. Din punct de vedere al solubilităţii, vitaminele se grupează în vitamine hidrosolubile (cele cu molecule polare, solubile în apă) şi vitamine liposolubile (cele cu molecule nepolare) solubile în grăsimi.

Vitamine liposolubile

Vitaminele liposolubile sunt substanţe solubile în grăsimi, în solvenţi organici şi insolubil în apă. Din această grupă fac parte vitaminele A, D, E, K şi F.

Vitamina A (Retinol)

Vitaminele A se găsesc în natură atât ca atare cât şi ca provitamine. **Reţinem:** Se cunosc vitaminele A_1 (retinol) şi A_2 (dehidroretinol). Cea mai importantă este vitamina A_1, vitamina antixeroftalmică sau vitamina creşterii. Vitamina A_2 se găseşte frecvent în peştii de apă dulce. Vitamina A_1 pură este o substanţă de culoare galbenă, cristalizată iar vitamina A_2 este un ulei galben.. Şi vitamina A_1 şi vitamina A_2 sunt autooxidabile, termostabile în absenţa aerului, sensibile la acţiunea oxidanţilor şi a luminii în special a radiaţiilor UV. În regnul vegetal, vitaminele A se găsesc predominat sub formă de provitamine. Provitaminele A sunt carotenoizii α, β şi γ din care la nivelul peretelui intestinal are loc formarea vitaminelor A printr-o scindare oxidativă în prezenţa enzimei carotinază.

Observaţie: Vitaminele A au un rol important în creşterea organismelor tinere, în protejarea ţesuturilor epiteliale şi în procesul vederii. În avitaminoză A se opreşte creşterea organismelor tinere, se produc dereglări ale ţesuturilor epiteliale, din tubul digestiv, din aparatul respirator şi aparatul urogenital. Se produc tulburări oculare şi apare xeroftalmia (orbul găinilor) Lipsa vitaminei A în organismul omului determină incapacitatea de regenerare a rodopsinei (purpura retiniană) urmată de tulburări oculare specifice, cum sunt pierderea vederii crepusculare sau tulburări de adaptare a vederii la întuneric.

Vitamine D

Ca şi vitaminele A, vitamina D are mai multe vitamine şi mai multe provitamine D. Ele se găsesc în natură mai ales în regnul vegetal.

Reţinem: Din punct de vedere structural, provitaminele D sunt steroli care diferă între ei prin catena laterală fixată în poziţia 21. Transformarea sterolilor în vitamine D se face în piele şi ţesutul subcutanat sub acţiunea energiei solare, a radiaţiilor UV (256-313nm) printr-un proces fotochimic cu consum de energie.

Vitaminele D sunt termostabile şi rezistente la acţiunea oxigenului. În cantitate mai mare se găsesc în uleiul de peşte, ficat, unt, ouă, lapte, piele, drojdie de bere.

Observaţie: Vitaminele D se mai numesc şi antirahitice, deoarece previn şi vindecă rahitismul. Vitaminele D favorizează absorbţia calciului şi a fosforului şi formarea sistemului osos. În avitaminoze D apare rahitismul la copii şi osteoporoza şi osteomalacia la adulţi. Osteomalacia se manifestă prin înmuierea oaselor, micşorarea lor în volum şi deformarea lor. Osteoporoza se caracterizează prin rarefierea sitemului osos. Excesul de vitamine D duce la demineralizare oaselor şi apariţia calculilor (renali, hepatici, etc)

Vitamine E (Tocoferoli)

Vitamina E se mai numeşte şi tocoferol. Aceste nume este legat de principala ei funcţie biologică de a favoriza fertilitatea (în greceşte tokos = naştere şi pherin = a purta) . Tocoferolii sunt sintetizaţi în plante şi se găsesc în frunze, uleiuri vegetale, seminţe în stare de germinaţie.

Reţinem: Tocoferolii sunt derivaţi ai benzopiranului, numit croman. Se cunosc mai mulţi tocoferoli, notaţi cu litere greceşti α, β, γ, etc., toţi având ca structură de bază tocolul. Tocoferolii intervin în în procesul de fertilitate, asigurând la masculi formarea spermatozoizilor iar la femele influenţează favorabil procesul de gestaţie. Se mai numeşte vitamina antisterilităţii deoarece la animale lipsa vitaminei E duce la sterilitate. Vitamina E stimulează biosinteza proteinelor şi manifestă activitate antioxidantă,

protejând împotriva oxidării acizii graşi nesaturați, carotenoizi, retinolii. Avitaminoza E determină la om şi animale scăderea capacității de reproducere, sterilitate, dereglări metabolice, decalcefiere, slăbirea rezistenței organismului la infecții, stări nervoase. De asemenea apar tulburări la nivelul ficatului şi al glandelor suprarenale.

Vitamine K

Vitaminele K se mai numesc vitamine antihemoragice sau vitamine pentru coagularea sângelui. Lipsa lor din organism, la om şi animale duce la hemoragii. Vitaminele K sunt sintetizate numai de plante şi de microorganismele din tubul digestiv. Această floră intestinală constituie o sursă importantă de vitamina K pentru organismul animal.

Reținem: Nucleul de bază al vitaminelor K este format din 1,4-naftochinonă substituită. Ca şi celelalte vitamine liposolubile, vitamina K are mai multe vitamine cu structuri chimice asemănătoare. Mai importante sunt vitaminele K_1, izolată din vegetale şi K_2 izolată din țesuturi animale şi bacterii intestinale.

Cea mai importantă funcție a vitaminei K în organism este implicarea ei în procesul coagulării. Este implicată în biosinteza protrombinei şi a altor factori de coagulare, biosintetizați în ficat sub forma unor precursori inactivi, care sunt activați prin intervenția vitaminei K.

TEST DE EVALUARE

1. Care sunt provitaminele A naturale?

Răspuns

Provitaminele A sunt carotenoizii α, β şi γ din care la nivelul peretelui intestinal are loc formarea vitaminelor A printr-o scindare oxidativă în prezența enzimei carotinază.

2. Ce sunt provitaminele D din punct devedere structural?

Răspuns

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care este numele dat vitaminei K datorită acțiunii sale?

a) vitamina antixeroftalmică sau vitamina creşterii.
b) antirahitice
c) vitamina antisterilității
d) vitamine antihemoragice
e) vitamina antipelagroasă

Rezolvare: d

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele proprietăți sunt prezentate de vitamina D?

a) au un rol important în creşterea organismelor tinere şi în procesul vederii.
b) favorizează absorbția calciului şi a fosforului şi formarea sistemului osos.

c) in avitaminoze D apare rahitismul la copii şi osteoporoza şi osteomalacia la adulţi.

d) intervin în în procesul de fertilitate,

e) cea mai importantă funcţie în organism este implicarea ei în procesul coagulării.

Rezolvare:

5.2 Vitamine hidrosolubile

Complexul B

În grupul vitaminelor B intră mai multe substanţe cu structură chimică diferită. Vitaminele B intră ca atare sau puţin modificate în structura enzimelor alcătuind coenzime sau grupări prostetice. Din grupa vitaminelor B fac parte: vitamina B_1, B_2, B_{12}, acidul pantotenic, nicotinamida, acidul paraaminobenzoic, acizii pteroilglutamici, biotina, mezoinozitolul, etc. Drojdia de bere şi cortexul cerealelor conţin în cantitate mare vitamine din complexul B. .

Vitamina B_1 (tiamina)

Vitamina B_1 se mai numeşte tiamină, aneurină sau vitamină antiberiberică. Majoritatea microorganismelor sunt capabile să o sintetizeze total iar câteva specii vegetale primesc tiamina de la organismele simbiotice. Vertebratele, ciupercile şi unele microorganisme sunt incapabile de sinteză. Vitamina B1 se găseşte în drojdia de bere, seminţele cerealelor şi leguminoaselor, în cojile de orez, frunze, flori, polen, etc.

Reţinem: Vitamina B_1 este formată dintr-un nucleu pirimidinic şi unul tiazolic unite printr-o grupare metilenică. Principala funcţie a vitaminei B_1 este cea de coenzimă, sub formă de tiaminpirofosfat (TTP), pentru enzimele participante la metabolizarea α-cetoacizilor şi α-cetolilor. Lipsa vitaminelor B_1 din hrană produce la animale polinevrită iar la om se manifestă prin tulburări ale sistemului nervos, pierderea apetitului, oboseală, tulburări gastrointestinale. Boala beri-beri apare în cazul avitaminozelor prelungite. Ea se manifestă prin tulburări pshihice, digestive, nervoase, cardiace.

Vitamina B_2 (lactoflavina, riboflavina)

Vitamina B_2 se mai numeşte şi riboflavină datorită structurii sale de flavină (pigment galben).

Reţinem: Vitamina B_2 este formată dintr-un nucleu izoaloxazinic şi din ribitol. În organism riboflavina formează cu ATP două flavinnucleotide numite flavinmononucleotid (FMN) şi flavinadenindinucleotid (FAD).

Vitamina B_2 se găseşte în aproape toate celulele vegetale şi animale atât în formă liberă cât şi sub forma celor două coenzime nucleotidice. La mamifere ficatul, rinichiul, inima, splina şi creierul sunt organele în care riboflavina se găseşte în cantitate mare. De asemenea cantităţi importante se găsesc în ficatul peştilor, retină, glandele lacrimale şi lacrimile mamiferelor. În cazuri de avitaminoză, organismele au o slabă rezistenţă la infecţii, se produc dereglări ale epidermei, căderea părului, conjunctivite.

Nicotinamida (Vitamina PP)

Vitamina PP este vitamina antipelagroasă (pellagra preventiae). Numele de niacină corespunde structurii chimice de niacină, acid nicotinic. Aceeaşi acţiune vitaminică antipelagroasă o are şi amida acidului nicotinic, nicotinamida sau niacinamida. Vitamina PP se găseşte în tărâţele cerealelor, ciuperci, lapte, ficat. Ambele substanţe sunt vitamine PP. Formele active ale

vitaminei PP sunt cofactorii NAD^+ şi $NADP^+$ implicaţi în marea majoritate a reacţiilor de oxido-reducere din organismele vii.

Carenţa de vitamină PP duce la simptome caracteristice bolii numite pelagră. Pelagra apare în urma unui consum îndelungat de porumb sau in urma unui consum excesiv de alcool şi melasă. Simptomele acestei boli cuprind leziuni ale pielii, mucoaselor, afecţiuni ale sistemului nervos central şi periferic şi degenerescenţă hepatică grasă. Ca simptome caracteristice sunt dermatita, diareea şi demenţa, simptomele celor trei "D". Necesarul zilnic de vitamina PP este de 15 mg.

Vitamina B_6

Numele de piridoxină corespunde structurii chimice a vitaminei B_6 deoarece ea este un alcool cu inel piridinic. Se mai numeşte adermină sau vitamina antipelagroasă a şobolanului.

Reţinem: Cele mai importante sunt piridoxina, piridoxalul şi piridoxamina. Aceste trei substanţe sunt mult răspândite în natură, de obieci împreună şi se pot transforma reciproc una în alta. Toate formele vitaminei B6 sunt fotosensibile. Vitaminele B6 sunt larg răspândite în organismele vegetale şi animale. Ca toate vitaminele complexului B se găseşte în cantităţi mari în drojdia de bere. Cantităţi importante se află şi în coaja bobului de orez, polen, seminţele cerealelor, ficatul animalelor, peşte, gălbenuşul de ou. Lăptişorul de matcă este foarte bogat în piridoxină (5000μg/g) şi în alte vitamine ale complexului B. În stări carenţiale se produc modificări cutanate, tulburări nervoase, anemie. In cauza abundenţei vitaminei în alimente şi a biosintezei acesteia de către flora intestinală, stări de carenţă se evidenţaiză rar. Pentru unele microorganisme vitaminele B6 constituie factori de creştere.

Vitamina B_{12}

Vitamina B_{12} îndeplineşte rol de vitamină antipernicioasă pentru om şi este factor de creştere pentru microorganisme. Are o importanţă deosebită în creştere, hematopoeză şi funcţionarea celulei nervoase.

Reţinem: Se mai numeşte cianocobalamină, datorită structurii chimice, fiind formată dintr-un nucleu porfirinic care conţine central un atom de cobalt şi o grupare cian, grupări metilice şi amidice legate de nucleii pirolici, un nucleu dimetilbenzoimidazolic, riboză, acid fosforic şi alcool izopropilic. Rolul biochimic şi fiziologic al vitaminei B_{12} este îndeplinit de coenzima B_{12}. Aceasta participă drept coenzimă în procesele de carboxilare, la biosinteza hemului, la biosinteza ADN, în biosinteza proteinelor şi lipidelor. Carenţa în vitamina B_{12} produce anemia pernicioasă, demineralizări ale sistemului nervos şi întârzieri în creşterea organismelor tinere. Necesarul zilnic de vitamina B_{12} este de 30mg.

Acidul pantotenic (Vitamina B3)

Acidul pantotenic poartă acest nume (în greceşte, pan = tot, peste tot) pentru că este foarte răspândit în ţesuturile vegetale şi animale cu toate că nu este sintetizat decât de plante şi microorganisme. În cantitate mai mare se găseşte în lăptilorul de matcă, făina de fasole, soia, drojdia de bere, arahide, migdale.

Observaţie: Principalul rol al acidului pantotenic este cel de component al coenzimei A. Coenzima A participă la numeroase procese biochimice fundamentale, atât de biosinteză cât şi de degradare.

La om nu a fost evidenţiată o avitaminoză provocată de acidul pantotenic, aceasta explicându-se probabil prin faptul că se găseşte în aproape toate alimentele şi pentru că este sintetizat şi în organism de flora

intestinală. Stările de hipovitaminoză care se pot instala, sunt de cele mai multe ori datorate unei policarențe generale sau alterării capacității de absorbție intestinală. Necesarul zilnic pentru omul adult este de 4-5mg.

Biotina

Unele organisme necesită în mediul de cultură prezența unor factori de creştere denumiți bios. Ulterior s-a constatat că biosul este alcătuit din mai multe substanțe printre care şi un grup de trei vitamine hidrosolubile: mezoinozitolul, biotina şi acidul pantotenic. Aceste trei vitamine sunt şi factori de creştere pentru animalele superioare. În structura biotinei intră un ciclu tetrahidrotiofenic substituit. Există două biotine naturale α şi β cu activitate vitaminică. Biocitina reprezintă forma vitaminică naturală cea mai activă şi mai răspândită. Biotina are un rol important în creşterea şi funcționarea normală a organismelor animale şi vegetale, intervenind în metabolismul glucidelor, lipidelor şi proteinelor, precum şi în metabolismul energetic, face parte din structura unor sisteme enzimatice implicate în biosinteza acizilor graşi şi a unor aminoacizi şi glucide. Este factor de creştere pentru drojdii şi numeroase microorganisme. Biotina are capacitatea de a lega peptide şi proteine, formând complexe stabile care nu se absorb la nivelul intestinului.

Observație: Un exemplu este complexul inactiv biotinavidină format cu avidina din albuşul de ou. Hipovitaminoza cauzată de insuficiența alimentară a biotinei este foarte rară. Stările de carență biotinică sunt bine descrise şi sunt cunoscute sub numele "sindromul deficitului carboxilazic", manifestate prin: dermatite, leziuni cutanate, mişcări insuficient coordonate.

Acizii folici (acizi pteroilglutamici)

Acizii folici sunt cofactori esențiali hidrosolubili, produşi de organismele vegetale. Grupul generic al "acizilor folici" este constituit dintr-un complex de vitamine, corelate din punct de vedere structural cu acidul pteroilglutamic. Au acțiune hematopoetică şi leucopoetică dar se diferențiază prin acțiunea specifică pe care o au asupra diferitelor specii de animale şi microorganisme. Din acest grup fac parte acidul folic şi derivații săi acidul folinic, acidul tetrahidrofolic, acidul dihidrofolic, vitaminele U. Acidul folic este larg răspândit în natură, atât în țesuturile vegetale cât şi animale. Simptomul deficienței în folați este anemia megaloblastcă care se caracterizează prin apariția de celule gigantice şi a unor eritrocite imature, în măduva spinării. Ca efecte secundare apar ulcerații, infecții, tulburări gastro-intestinale, neuropatii periferice. Dintre toate acestea cele mai caracteristice sunt modificările hematologice.

Acidul para-aminobenzoic (PABA)

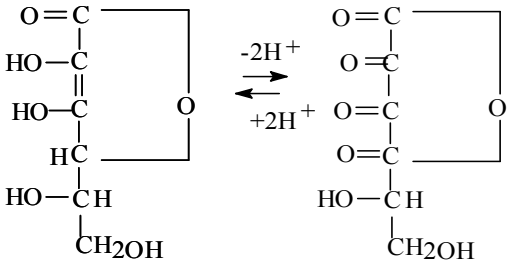
Acidul para-aminobenzoic se numeşte şi vitamina H. Este un factor de creştere pentru numeroase microorganisme. Este sintetizat de flora intestinală în cantități suficiente pentru om. Se găseşte liber sau combinat cu anumiți aminoacizi sau în structura acizilor folici. Acidul p-aminobenzoic la animale previne depigmentarea pielii şi a părului. Se presupune că are o acțiune antiinfecțioasă generală.

Vitamina C

Vitamina C, acidul ascorbic este una din cele mai cunoscute vitamine. Are o largă răspândire în natură fiind biosintetizată atât de organismele vegetale, animale (cu excepția omului, maimuței şi cobaiului) cât şi de numeroase microorganisme. Se găseşte în stare liberă şi asociată cu proteinele, formând un complex proteină-acid ascorbic, numit ascorbigen, care serveşte ca

rezervă. Se găseşte în toate plantele, iar în cantitate mai mare se află în fructele citrice, măceşe, coarne, coacăze negre, cătină, nuci necoapte, mere.
Reţinem: Acidul ascorbic este γ lactona acidului 2,3-dienol-L-gulonic, are formula brută $C_6H_8O_6$, şi are 4 atomi de hidrogen mai puţin decât o hexoză. Este o substanţă optic activă, dextrogiră. Vitamina C are activitate antiinfecţioasă activând sistemul imun al organismului. Acidul ascorbic stimulează răspunsul imun al leucocitelor şi apărarea antibacteriană prin creşterea mobilităţii acestor celule şi prin protecţia membranei acestora faţă de agenţi oxidanţi.

Acidul ascorbic şi acidul dehidroascorbic formează în celule un sistem redox foarte important, care ia parte în numeroase procese metabolice din organism.



Acid L ascorbic Acid dehidro-L-ascorbic

Acest sistem reglează potenţialul de oxidoreducere celular şi contribuie la transportul hidrogenului pe cale neenzimatică. Vitamina C are un rol important în stimularea sau inhibarea unor sisteme enzimatice, în lanţul oxidărilor celulare. Are o acţiune antioxidantă de apărare a vitaminelor liposolubile şi a glutationului.
Observaţie: În avitaminoză se produce la om boala numită scorbut, caracterizată prin hemoragii la nivelul gingiilor, apariţia de hematoame, tulburări digestive, anemie, stare de subfebrilitate, etc. În stadiu mai avansat al scorbutului apar cangrene, hemoragii viscerale, necroze osoase. Necesarul zilnic de vitamina C pentru un adult este de 50-100mg.

TEST DE EVALUARE

1. Care este, în celule, rolul sistemului redox acid ascorbic/acid dehidroascorbic?
Răspuns

Acest sistem ia parte în numeroase procese metabolice din organism, reglează potenţialul de oxidoreducere celular şi contribuie la transportul hidrogenului pe cale neenzimatică.

2. Care este principalul rol al acidului pantotenic?
Răspuns:

Exerciţii.
Exemplu rezolvat:
1. Care este numele dat vitaminei B_1 datorită acţiunii sale?

a) se mai numeşte tiamină, aneurină sau vitamină antiberiberică.
b) este vitamina antipelagroasă (pellagra preventiae)
c) se mai numeste piridoxamina sau piridoxal.
d) este vitamina antipernicioasă
e) vitamina antixeroftalmică

Rezolvare: a

De rezolvat:

2. Care dintre următoarele proprietăți sunt caracteristice vitaminei C?

a) principala funcție este aceea de coenzimă, sub formă de tiaminpirofosfat (TTP)
b) formele active ale vitaminei sunt cofactorii NAD^+ şi $NADP^+$
c) formează în celule un sistem redox foarte important,
d) se găseşte în stare liberă şi asociată cu proteinele, formând un complex proteină-acid ascorbic
e) protejează diferite substanțe contra agentilor oxidanți

Rezolvare

Rezumatul temei

Vitaminele sunt o categorie de substanțe care se găsesc în organism în cantități foarte mici şi sunt indispensabile pentru reglarea proceselor metabolice. Vitaminele sunt sintetizate de organismele vegetale şi numai în măsură foarte mică de unele specii animale. Animalele îşi procură vitaminele din hrană, fie în stare liberă, fie sub formă de provitamine, care în organism sunt transformate în vitamine. Acestea nu au rol plastic sau energetic ci intervin în reglarea şi stimularea principalelor procese metabolice. Majoritatea vitaminelor alcătuiesc coenzime sau cofactori ai unor enzime. Lipsa sau insuficiența vitaminelor din organism determină tulburări metabolice şi apariția unor boli numite avitaminoze sau hipovitaminoze, care constituie boli carențiale. În plante şi animale s-au identificat unele substanțe organice care au o acțiune fiziologică şi biochimică opusă vitaminelor, antivitamine care acționează în două moduri: sunt analogi structurali ai vitaminelor dar nu posedă activitatea biologică a vitaminelor sau au structură diferită dar acționează asupra vitaminelor inactivându-le.

Vitaminele au structuri chimice foarte variate, din această cauză s-a fixat drept criteriu de clasicare solubilitatea. Din punct de vedere al solubilității, vitaminele se grupează în vitamine hidrosolubile (cele cu molecule polare, solubile în apă) şi vitamine liposolubile (cele cu molecule nepolare) solubile în grăsimi.

O altă clasificare a vitaminelor se face după mecanismul lor de acțiune în vitamine cu funcție de coenzime şi vitamine fără funcție de coenzime. Nomenclatura vitaminelor se poate stabili după trei criterii: după nomenclatura veche, după rolul fiziologic şi după structura chimică.

Vitaminele liposolubile sunt substanțe solubile în grăsimi, în solvenți organici şi insolubil în apă. Din această grupă fac parte vitaminele A, D, E, K, şi F. Dintre vitaminele hidrosolubile amintim complexul B. Din grupa vitaminelor B fac parte: vitamina B_1, B_2, B_{12}, acidul pantotenic, nicotinamida, acidul paraaminobenzoic, acizii pteroilglutamici, biotina, mezoinozitolul, colina, etc. Drojdia de bere şi cortexul cerealelor conțin în cantitate mare vitamine din complexul B. .

Tema nr. 6
ENZIME

Unităţi de învăţare :

- Generalităţi despre enzime, structura şi specificitatea enzimelor.
- Mecanisme generale de actiune şi clasificarea enzimelor

Obiectivele temei :

- Cunoaşterea aspectelor biochimice privind structura si specificitatea enzimelor;
- Studiul mecanismelor de actiune şi criterii de clasificare a enzimelor;
- Utilizarea de metode şi procedee specifice pentru determinarea activităţii enzimatice

Timpul alocat temei : 2 ore

Bibliografie recomandată :

1. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
2. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învăţământul la distanţă. Editura Universitaria, Craiova
3. Babeanu C., 2006, Biochimie metabolică, Editura Universitaria, Craiova
4. Campbell P.N, Smith A. D., 2004- Biochimie ilustrată, Ed. Academiei Romane, Bucuresti
5. Dinu V., Trutia E., Cristea Popa E., Popescu A., 2002, Biochimie medicală, Mic tratat, Ed Medicală, Bucuresti,
6. Neamţu G., Cimpeanu Ghe., Socaciu C., 1993- Biochimie Vegetală, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti

6.1 Generalităţi despre enzime, structura şi specificitatea enzimelor.

Enzimele sunt substanţe care catalizează reacţiile biochimice. Enzimele au un rol fundamental în reglarea proceselor metabolice din organism. Din punct de vedere chimic enzimele sunt proteine sau proteide cu rol funcţional foarte important. După locul unde îşi manifestă activitatea, enzimele se pot clasifica în exoenzime şi endoenzime.

Reţinem: Enzimele au toate proprietăţile catalizatorilor utilizaţi în reacţiile chimice: acţionează în cantităţi extrem de mici; nu se consumă şi nu se transformă în reacţia catalizată; catalizează reacţii termodinamic posibile; nu modifică starea finală de echilibru a reacţiilor ci doar orientează şi măresc viteza reacţiilor biochimice.

Structura enzimelor

Structura chimică de ansamblu a enzimelor reprezintă un aranjament spaţial macromolecular complex determinat de nivelurile de organizare structurală ale proteinelor.

După structură enzimele se clasifică în două categorii:

- enzime de natură exclusiv proteică formate numai dintr-o holoproteidă
- enzime de natură heteroproteică, formate din două componente, una de natură proteică, numită apoenzimă şi alta de natură neproteică numită coenzimă. Împreună cele două părţi alcătuiesc holoenzima.

Enzime cu structură proteică

Enzime cu structură proteică sunt relativ puține. În cazul acestor enzime atât legarea substratului cât şi cataliza se realizează de către grupările funcționale ale resturilor de aminoacizi. Se caracterizează, sub aspect structural prin existența anumitor zone, denumite situsuri, caracterizate printr-o anumită secvență de aminoacizi şi o conformație caracteristică, zone care sunt esențiale pentru manifestarea activității catalitice (situs catalitic) sau pentru funcția de reglare (situs alosteric).

Observație: În structura moleculară a enzimelor există anumite regiuni sau zone, formate dintr-un număr restrâns de aminoacizi care se numesc situs catalitic sau situs activ.

Substratul enzimelor (S) reprezintă un compus chimic care se poate lega specific, la o enzimă (E) . În urma acțiunii enzimei substratul este transformat în produşi (P)

$$E+S \rightleftharpoons [ES] \longrightarrow E+P$$

Substratul trebuie să prezinte o dispunere spațială bine definită care să-i permită accesul la molecula de enzimă, să prezinte o complementaritate structurală şi conformațională, cu situsul catalitic al enzimei. Enzimele au capacitatea de a acționa preferențial numai asupra unor anumite substraturi, proprietate numită specificitate enzimatică.

Unele enzime cu rol de reglare enzimatică, denumite enzime allosterice conțin în molecula lor pe lângă situsul catalitic şi un al doilea situs numit situs allosteric. În aceste mecanisme prin interacțiuni allosterice intervine un efector allosteric (activator sau inhibitor) care se leagă la situsul allosteric şi modulează tranzițiile moleculei de enzimă între diferite conformații posibile pe care le poate lua, realizându-se efectul de reglare

Enzime de natură heteroproteidică

Aceste enzime necesită pentru activitatea lor catalitică, prezența unor cofactori enzimatici (coenzime, grupări prostetice, metale) Centrul catalitic reprezintă ansamblul grupărilor chimice active care participă efectiv la reacția catalizată. În cazul enzimelor holoproteice centrul catalitic este sinonim cu situsul catalitic. În cazul enzimelor heteroproteidice, care necesită pentru activitatea lor catalitică, prezența unor cofactori, centrul catalitic include situsul catalitic şi regiunea din moleculă la care se ataşează cofactorul (coenzima şi/sau metal). Centrul activ = situs catalitic + coenzimă + metal

Apoenzime şi cofactori enzimatici

Pentru funcția catalitică a enzimelor sunt determinante structura şi organizarea spațială a moleculei proteice care poartă situsul catalitic. La unele enzime, proprietățile catalitice sunt date de interacția şi cooperarea dintre componenta proteică şi anumite micromolecule sau ioni metalici numiți cofactori. Apoenzima sau cofactorul separat sunt inactive catalitic. Ele formează un complex molecular enzimă-cofactor denumit holoenzimă, complex cu activitate catalitică. Cofactorul este indispensabil activității catalitice a enzimei iar în unele cazuri o potențează. S-a observat că specificitatea este determinată în totalitate de apoenzime în timp ce coenzimele sunt grupările responsabile în cea mai mare parte de transformarea chimică.

Apoenzimă + cofactor = holoenzimă

Cofactori enzimatici

Reţinem Termenul cofactor se utilizează pentru totalitatea compuşilor neproteici din structura heteroenzimelor. Termenul coenzimă se utilizează numai pentru componentele neproteice de natură organică care se leagă prin legături foarte slabe, labile de apoenzime şi care sunt uşor disociabile de această.Termenul de grupare prostetică se utilizează tot pentru cofactori de natură organică dar care se leagă de apoenzime prin legături puternice, inclusiv covalente.

Sisteme multienzimatice

În cazul unor căi metabolice toate enzimele care catalizează reacţii individuale sunt asociate în formă de complexe multienzimatice. Enzimele sunt fixate prin legături slabe, într-o ordine corespunzătoare intrării lor în acţiune, pe o proteină centrală. Se asigură pe ansamblu o viteză mai mare decât cea corespunzătoare acţiunii enzimelor neasociate.

Izoenzime

Reţinem: O parte din enzimele care au structură cuaternară se prezintă sub mai multe forme moleculare. Pentru o enzimă dată, formele moleculare sub care ea apare se numesc izoenzime. Toate izoenzimele unei enzime catalizează aceeaşi reacţie şi îşi au originea în aceeaşi celulă, ţesut sau lichid biologic dintr-un anumit organism. Izoenzimele prezintă configuraţii spaţiale diferite şi se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăţi fizico-chimice (mobilitate electroforetică, compoziţie în aminoacizi, cinetică de reacţie, tipuri de inhibiţie).

Observaţie: Izoenzimele apar din diferenţe determinate genetic, în structura primară a enzimei respective. Nu pot fi considerate izoenzime acele forme moleculare rezultate prin modificarea aceleiaşi structuri primare.

Specificitatea enzimelor

O proprietate remarcabilă a enzimelor este înalta lor specificitate. O enzimă are capacitatea de a selecta numai un substrat sau un număr limitat de substraturi asupra cărora acţionează condiţionând o reacţie bine definită. Enzimele prezintă o specificitate dublă: specificitate de substrat şi specificitate de acţiune.

Specificitatea de substrat

Specificitatea de substrat este o proprietate caracteristică enzimelor şi constă în capacitatea lor de a acţiona preferenţial numai asupra unui anumitor substraturi. Această specificitate include mai multe tipuri:

Specificitate absolută

Enzima acţionează strict asupra unui anumit substrat: de exemplu enzima ureaza acţionează numai asupra ureei ca substrat. Ca variante ale specificităţii absolute sunt *stereospecificitatea* şi *specificitatea geometrică*.

Specificitate relativă de grup

Enzima acţionează asupra unui grup de substanţe care au o constituţie chimică asemănătoare şi care conţin acelaşi tip de legătură chimică.

Specificitate absolută de grup

Enzimele care prezintă acest tip de specificitate catalizează reacţia unui grup de substrate care conţin acelaşi tip de legătura dar şi o anumită structură a unei părţi din substrat.

Specificitate de acţiune

Enzimele, în funcţie de specificitatea lor pentru substrat şi de modul de acţiune asupra acestuia, catalizează un anumit tip de reacţie, bine

determinată. Un substrat sub acţiunea unor enzime care catalizează reacţii diferite formează produşi diferiţi de reacţie.

TEST DE EVALUARE

1. . Cum se clasifică enzimele după structura lor chimică?

Răspuns:

După structură enzimele se clasifică în două categorii: enzime de natură exclusiv proteică formate numai dintr-o holoproteidă; enzime de natură heteroproteică, formate dintr-o componentă de natură proteică si o componentă de natură neproteică numită coenzimă.

2. Ce este specificitatea enzimatică?

Răspuns:

Exerciţii.

Exemplu rezolvat:

1. Care dintre următoarele proprietăţi aparţin izoenzimelor?

a) toate izoenzimele unei enzime catalizează aceeaşi reacţie
b) îşi au originea în aceeaşi celulă, ţesut sau lichid biologic
c) se deosebesc între ele printr-o serie de proprietăţi fizico-chimice
d) izoenzimele apar din diferenţe determinate genetic,
e) forme moleculare rezultate prin modificarea aceleiaşi structuri primare.

Rezolvare: a , b, c, d

De rezolvat:

2. Ce reprezinta centrul catalitic in cazul unei enzime?

a) în cazul enzimelor holoproteice centrul catalitic este sinonim cu situsul catalitic.
b) reprezintă ansamblul grupărilor chimice active care participă efectiv la reacţia catalizată.
c) centrul catalitic include situsul catalitic şi regiunea din moleculă la care se ataşează cofactorul (coenzima şi/sau metal)
d) în cazul enzimelor heteroproteidice centrul catalitic este sinonim cu situsul catalitic.
e) reprezintă apoenzima sau cofactorul care separat manifestă activitate catalitică

Rezolvare:

6.2 Mecanisme generale de actiune şi clasificarea enzimelor

Mecanisme implicate în cataliza enzimatică

S-au emis diferite ipoteze cu privire la mecanismele de interacţiune dintre enzimă şi subtrat. În orice reacţie catalizată enzimatic formarea intermediarului enzimă substrat, [ES] este obligatorie.
Reţinem: S-au elaborat două modele implicate in cataliza enzimatică:
Modelul clasic- lacăt-cheie consideră că potrivirea substratului cu centrul activ al enzimei este analoagă cu potrivirea "lacăt-cheie". Acest model presupune o rigiditate a structurii enzimei în zona centrului activ.
Modelul centrului activ indus presupune o flexibilitate a zonei în care acesta se află. În enzima liberă centrul activ are o configuraţie spaţială uşor diferită de cea necesară fixării substratului. Apropierea substratului induce o modificare conformaţională a zonei centrului activ realizându-se configuraţia optimă fixării.
Observaţie: Activatori enzimatici - Activatorii enzimatici influenţează pozitiv activitatea enzimatică. Ei îşi pot exercita acţiunea pe diferite căi în funcţie de natura lor. Inhibitori enzimatici - Activitatea multor enzime este inhibată de compuşi chimici diverşi. În sistemele vii asemenea compuşi pot fi de origine endogenă (diferiţi metaboliţi) sau de origine exogenă. Inhibiţia enzimelor poate fi reversibilă şi ireversibilă, aceasta din urmă numindu-se inactivare. Inhibitorii enzimatici pot afecta fie situsul catalitic fie altă regiune a moleculei de enzimă, în ambele cazuri legarea substratului fiind influenţată.

Clasificarea şi nomenclatura enzimelor

Uniunea Internaţională de Biochimie a decis la cel de-al III-lea Congres Internaţional de Biochimie (Bruxelles, 1955) înfiinţarea unei Comisii Internaţionale de Enzimologie a cărei sarcină era printre altele elaborarea unei clasificări şi nomenclaturi a enzimelor şi coenzimelor. În 1964 a fost adoptată oficial clasificarea şi nomenclatura enzimelor.
Reţinem: În funcţie de tipul de reacţie pe care îl catalizează, enzimele se clasifică în şase mari clase:
1.oxidoreductaze
2. transferaze
3. hidrolaze
4. liaze
5. izomeraze
6.ligaze sau sintetaze
Enzimele reunite într-o anumită clasă sunt ulterior clasificate în subclase, şi subsubclase în funcţie de unele detalii privind grupările chimice asupra cărora acţionează, cofactorii implicaţi în reacţia respectivă. Fiecare enzimă este caracterizată de un cod numeric format din patru cifre, care conţine informaţii despre enzima respectivă. Prima cifră din cod indică apartenenţa la una din cele şase mari clase de enzime. A doua cifră din codul enzimei indică subclasele care sunt alcătuite după criterii caracteristice fiecărei clase (natura substratului transformat, tipul legăturii scindate, natura grupării transferate, etc. Pentru unele enzime se utilizează denumiri empirice, uzuale. Astfel denumirea multor enzime rezultă prin adăugarea sufixului ază la numele substratului, exemplu: maltază are ca substrat maltoza, ureeaza are ca substrat ureea.

TEST DE EVALUARE

1. Ce sunt activatorii enzimatici?

Răspuns

Activatorii enzimatici influențează pozitiv activitatea enzimatică şi îşi pot exercita acțiunea pe diferite căi în funcție de natura lor.

2. Care este clasificarea enzimelor în funcție de tipul de reacție pe care îl catalizează?

Răspuns:

Exerciții.

Exemplu rezolvat:

1. Care din următoarele afirmații privitoare la modul de actiune al enzimelor sunt adevărate ?

a) în orice reacție catalizată enzimatic formarea intermediarului enzimă substrat, [ES] este obligatorie.

b) modelul clasic: lacăt-cheie presupune o rigiditate a structurii enzimei în zona centrului activ.

c) modelul clasic: lacăt-cheie presupune o flexibilitate a structurii enzimei în zona centrului activ.

d) modelul centrului activ indus presupune o flexibilitate a zonei în care acesta se află

e) inhibitorii enzimatici pot afecta fie situsul catalitic fie altă regiune a moleculei de enzimă, în ambele cazuri legarea substratului fiind afectată

Rezolvare: a, b, d, e

De rezolvat:

Care dintre afirmațiile următoare sunt adevărate in cazul mecanismului centrului activ indus?

a) în enzima liberă centrul activ are o configurație spațială uşor diferită de cea necesară fixării substratului.

b) apropierea substratului induce o modificare conformațională a zonei centrului activ realizându-se configurația optimă fixării.

c) formarea complexului ES se realizează prin legarea esterică a substratului la la situsul alosteric al enzimei

d) mecanismul se bazează pe complementaritatea structurală reciprocă intre molecula de substart si enzimă

e) potrivirea riguroasă a substratului la situsul catalitic in enzima liberă conduce la formarea complexului ES

Rezolvare:

Rezumatul temei

Enzimele sunt substanțe care catalizează reacțiile biochimice. După structură se împart în două categorii: enzime de natură exclusiv proteică şi enzime de natură heteroproteică . Enzimele de natură exclusiv proteică se caracterizează prin existența anumitor zone (situsuri) caracterizate printr-o anumită secvență de aminoacizi şi o conformație caracteristică, care sunt esențiale pentru manifestarea activității catalitice (situs catalitic) sau pentru funcția de reglare (situs alosteric). Enzimele de natură heteroproteică necesită pentru activitatea lor catalitică, prezența unor cofactori enzimatici.

Enzimele au capacitatea de a acționa preferențial numai asupra unor anumite substraturi, proprietate numită specificitate enzimatică. O enzimă are capacitatea de a selecta numai un substrat sau un număr limitat de substraturi asupra cărora acționează condiționând o reacție bine definită. Enzimele prezintă o specificitate dublă: specificitate de substrat şi specificitate de acțiune.

S-au emis diferite ipoteze cu privire la mecanismele de interacțiune dintre enzimă şi substrat. În orice reacție catalizată enzimatic formarea intermediarului enzimă substrat, [ES] este obligatorie. S-au elaborat două modele implicate in cataliza enzimatică: *Modelul clasic-lacăt-cheie* consideră că potrivirea substratului cu centrul activ al enzimei este analoagă cu potrivirea "lacăt-cheie". *Modelul centrului activ indus* presupune o flexibilitate a zonei în care acesta se află. În enzima liberă centrul activ are o configurație relaxată, diferită de cea necesară fixării substratului. Apropierea substratului induce o modificare conformațională a zonei centrului activ realizându-se configurația optimă fixării.

În funcție de tipul de reacție pe care îl catalizează, enzimele se clasifică în şase mari clase: 1.oxidoreductaze; 2. transferaze; 3. hidrolaze; 4. liaze; 5. izomeraze; 6.ligaze sau sintetaze

Enzimele reunite într-o anumită clasă sunt ulterior clasificate în subclase, şi subsubclase în funcție de unele detalii privind grupările chimice asupra cărora acționează.

TEST RECAPITULATIV

1. Monoglucidele prezinta izomerie:

a) geometrică
b) de catenă
c) optică
d) de functiune
e) anomerie

2. Dezoxiglucidele sunt derivati ai monozaharidelor care au :

a) o grupare OH inlocuită cu NH_2
b) o grupare OH inlocuită cu H
c) o grupare H inlocuită cu OH
d) o grupare OH inlocuită cu COOH
e) o grupare C=O inlocuită cu NH_2

3. Amidonul este:

a) substanță cu rol informațional
b) substanță de rezervă
c) substanță de structură
d) eter al glucozei cu alcooli
e) ester al glucozei cu acizi

4. Oxidarea blândă a glucozei formează:

a) amestec de acizi zaharici
b) acizi uronici
c) acizi aldonici
d) acizi nucleici
e) amestec de acizi grasi

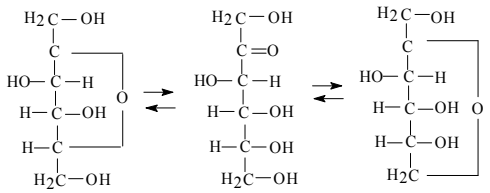
5. Lipidele simple sunt:

a) gliceride, fosfatide, etolide, cerebrozide
b) ceride, fosfatide, gliceride, etolide,
c) gliceride, etolide, steride, ceride
d) gliceride, fosfatide, sfingolipide
e) gangliozide, gliceride, ceride

6. Apartenența la seria D şi L se referă la:

a) sensul de rotatie al luminii polarizate
b) configurația atomului de carbon asimetric cel mai indepartat de gruparea carbonil
c) atât in funcție de sensul de rotatie al luminii polarizate cât şi de configurația atomului de carbon asimetric cel mai indepartat de gruparea carbonil
d) configuratia fiecărui atom de carbon asimetric
e)) configurația atomului de carbon asimetric cel mai apropiat de gruparea carbonil

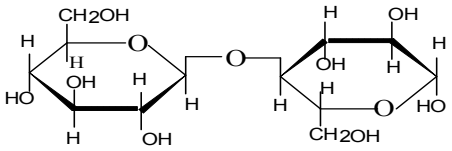
7. Dintre cele trei structuri prezentate mai jos structura α D(-) fructofuranozei este:



1 2 3

a) 1 si 3 b) 2 si 3 c) 1 si 2 d) 1 e) 3

8. Următoarea structură reprezintă:



a) maltoză b) celobioză c) zaharoză d) lactoza e) galactoza

9. La hidroliza bazică a grăsimilor alături de glicerină rezultă:

a) săpun
b)amestec de săruri de sodiu ale acizilor graşi
c) acizi graşi liberi
d) lipide complexe
e) lecitine

10. Monoglucidele sunt compusi care au in molecula lor:

a) o grupare carbonil si o grupare alcool
b) o grupare carbonil si mai multe grupări carboxil
c) mai multe grupări hidroxil şi o grupare carbonil
d) o grupare aldehidica sau cetonica si mai multe grupari hidroxil
e) mai multe grupări hidroxil şi o grupare amino

11. Structura secundară a unei proteine :

a) este determinată de numărul, felul, proporţia şi secvenţa aminoacizilor constituenţi;
b) arată conformaţia lanţurilor polipeptidice
c) reprezintă formula chimică a proteinei
d) este determinată de tipul fortelor care stabilizeaza protomerii
e) arată conformaţia lanţurilor polinucleotidice

12. Din punct de vedere chimic acizii nucleici sunt formaţi din:

a) o bază anorganică, o pentoză şi acid fosforic
b) o bază azotată si o pentoză
c) o bază azotată, o pentoză şi acid fosforic
d) o bază anorganică, o molecula de glucid cu 6 atomi carbon şi acid fosforic
e) o bază organică, o molecula de glucid cu 6 atomi carbon şi acid fosforic

13. O bază purinică de pe o catenă ADN stabileşte legături de hidrogen intercatenare:

a) numai cu o bază purinică de pe celalaltă catenă;
b) numai cu o bază pirimidinică de pe celalaltă catenă;
c) atât cu o bază purinică cât şi cu o bază pirimidinică de pe cealaltă catenă
d) numai cu o pentoza de pe celalaltă catenă;
e) atât cu o bază purinică cât şi cu o pentoza de pe cealaltă catenă

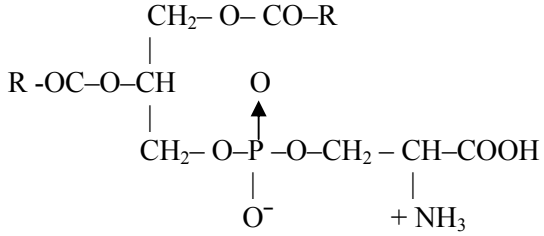
14. Molecula de ARN are:

a) structură monocatenară
b) structură dublu catenară
c) structură în straturi pliate
d) structura helicoidala
e) structura care prezinta izomerie geometrica (cisd-trans)

15. Molecula de ADN are:

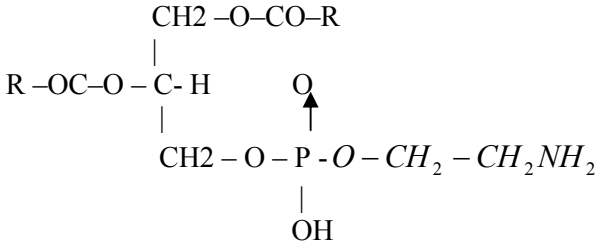
a) structură monocatenară
b) structură dublu catenară
c) structură în straturi pliate
d) structura helicoidala
e) structura care prezinta izomerie geometrica (cisd-trans)

16. Urmatoarea formula reprezinta:



a) lecitina b) cefalina c) serinfosfatida d) acid fosfatidic e) sfingozina

17. Urmatoarea formula reprezinta:



a) lecitina b) cefalina c) serinfosfatida d) acid fosfatidic e) sfingozina

18. Principalele nucleotide din structura ARN sunt:

a) citidin-5' monofosfat (CMP) uridin 5'monofosfat (UMP), adenozin 5'-monofosfat (AMP) şi guanozin-5' monofosfat (GMP)
b) uridin-5'-monofosfat (UMP), adenozin-5'-monofosfat (AMP) şi guanozin-5'-monofosfat (GMP)
c) citidin-5' monofosfat (CMP) uridin 5'monofosfat (UMP), adenozin 5'-monofosfat (AMP) şi timidin-5'-monofosfat (TMP)
d) dezoxiuridin-5'-monofosfat (dUMP), dezoxiadenozin-5'-monofosfat (dAMP) şi dezoxiguanozin-5'-monofosfat (dGMP)
e) dezoxicitidin-5' monofosfat (dCMP) dezoxitimidin-5'monofosfat (dTMP), dezoxiadenozin-5'-monofosfat (dAMP) dezoxiguanozin-5'monofosfat (dGMP)

19. Vitaminele sunt:

a) substante de origine exogenă indispensabile pentru cresterea si dezvoltarea vieţuitoarelor
b) substanţe care intervin in stimularea şi reglarea principalelor procese metabolice
c) substante care exercită rol de coordonare si reglare la nivelul intregului organism
d) substante care in anumite conditii anulează sau suprimă activitatea unei enzime
e) substante care indeplinesc rol plastic si energetic

BIBLIOGRAFIE

6. Babeanu C., 2003, - Biochimie vegetală, Ed Universitaria, Craiova
7. Babeanu C., 2010, – Biochimie. Manual universitar pentru învățământul la distanță. Editura Universitaria, Craiova
8. Babeanu C., 2006, Biochimie metabolica, Editura Universitaria, Craiova
9. Campbell P.N, Smith A. D., 2004- Biochimie ilustrată, Ed. Academiei Romane, Bucuresti
10. Cristea Popa E., Popescu A., Truția E., Dinu V., 1991, Tratat de biochimie medicală, Ed Medicală, Bucuresti
11. Dinu V., Trutia E., Cristea Popa E., Popescu A., 2002, Biochimie medicală, Mic tratat, Ed Medicală, Bucuresti
12. Dumitru I. F., Biochimie, 1980, Ed Didactică si Pedagogică, Bucuresti
13. Gârban Z., 1999, Biochimie Tratat comprehensiv, vol I, ediția 2, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti
14. Garban Z. 1981, Tratat elementar de biochimie, Ed Mirton Timisoara
15. Glodeanu E., 1997 - Biochimie Metabolica, Ed Gorjeanul
16. Leninger A.L., 1987, Biochimie, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti
17. Leninger A.L., 1992, Biochimie, vol. II , Ed. Tehnică, Bucureşti
18. Marinescu G., Glodeanu E., 1995- Biochimie Generală, Ed. Universitaria, Craiova
19. Neamțu G., Cimpeanu Ghe., Socaciu C., 1993- Biochimie Vegetală, Ed. Didactică şi Pedagogică Bucureşti.